MIHAELA MUREŞEANU MARIA PLENICEANU

CHIMIE ANALITICĂ APLICATĂ

Editura Universitaria Craiova

MIHAELA MUREŞEANU MARIA PLENICEANU

CHIMIE ANALITICĂ APLICATĂ

EDITURA UNIVERSITARIA
CRAIOVA, 2008

Referenţi ştiinţifici:
Prof. univ. dr. Alexandru Popescu
Prof. univ. dr. Ion Gănescu

Copyright © 2008 Universitaria
Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universitaria

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale

MUREŞEANU, MIHAELA ; PLENICEANU, MARIA

CHIMIE ANALITICĂ APLICATĂ / Mihaela Mureşeanu, Maria Pleniceanu – Editura Universitaria, 2008 (Tipografia Universităţii din Craiova)
222 p.;
24 cm;
Bibliogr.
ISBN: 978-973-742-922-3

Apărut: 2008
Tipografia Universităţii din Craiova
Str. Brestei, nr.156A, Craiova, Dolj, România
Tel.: +40 251 598054

Tipărit în România

CUPRINS

1. METODE ALE SPECTROMETRIEI ATOMICE 9

1.1. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ ÎN FLACĂRĂ (FLAMFOTOMETRIA) 9

1.1.1. PRINCIPII TEORETICE 9

1.1.2. PRINCIPIUL DE CONSTRUCŢIE AL FOTOMETRELOR ÎN FLACĂRĂ 11

1.1.3. PRINCIPII ALE ANALIZEI CANTITATIVE 12

1.1.4. DETERMINAREA UNOR ELEMENTE DE ALIERE DIN ALIAJE 13

1.2. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ ÎN PLASMĂ CUPLATĂ INDUCTIV 14

1.1.2. PRINCIPII TEORETICE 14

1.2.2. *APARATURA UTILIZATĂ ÎN TEHNICA ICP - AES* 15

1.2.3. CARACTERISTICI (PARAMETRII) ANALITICI AI TEHNICII ICP – AES 16

1.2.4. APLICAŢII ÎN DOMENIUL POLUĂRII ATMOSFERICE 17

1.2.5. CUPLAJUL DINTRE SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ ŞI SPECTROMETRIA DE MASĂ 18

1.2.5.1. Determinarea plumbului din probe de mediu sau din probe biologice prin ICP – MS 18

1.3. SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE ATOMICĂ (A.A.S.) 19

1.3.1. PRINCIPII TEORETICE ŞI DE CONSTRUCŢIE ALE SPECTROMETRELOR A.A.S. 19

1.3.2. SENSIBILITATEA ŞI LIMITA DE DETECŢIE ÎN A.A.S. 21

1.3.3. STABILIREA UNEI METODE DE ANALIZĂ PRIN S.A.A. 22

1.3.3.1. Comportarea specifică a elementelor în S.A.A. 22

1.3.3.2. Interferenţele elementelor în SAA 22

1.3.4. STABILIREA TEHNICILOR DE LUCRU ÎN A.A.S. 25

1.3.5. APLICAŢII ANALITICE ŞI AVANTAJELE SPECTROMETRIEI DE ABSORBŢIE ATOMICĂ 25

1.4. SPECTROMETRIA DE FLUORESCENŢĂ ATOMICĂ (S.F.A.) 27

1.5. SPECTROMETRIA DE RAZE X 30

1.5.1. PRINCIPII TEORETICE 30

1.5.2. FLUORESCENŢA DE RAZE X 33

1.5.2.1. Principii teoretice şi de construcţie a unui spectrometru de fluorescenţă 33

1.5.2.2. Aplicaţii analitice 34

1.5.3. MICROANALIZA PRIN SPECTROSCOPIE DE RAZE X EFECTUATĂ CU AJUTORUL MICROSONDEI ELECTRONICE 35

1.5.3.1. Principii teoretice 35

1.5.3.2. Aparatura 36

1.5.3.3. Posibilităţi analitice ale microsondei electronice 37

1.5.3.4. Aplicaţii analitice la măsurarea noxelor 38

2. METODE ALE SPECTROMETRIEI MOLECULARE **39**

2.1. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ÎN UV- VIZ 39

2.1.1. PRINCIPII TEORETICE 39
2.1.2. PRINCIPIUL MĂSURĂTORILOR ȘI CONSTRUCȚIA APARATURII UTILIZATE 43
2.1.3. APLICAȚII ANALITICE 48
2.1.4. DETERMINAREA UNOR POLUANȚI ATMOSFERICI 65
2.1.4.1.0xidul de carbon 68
2.1.4.2. Bioxidul de sulf 69
2.1.4.3.Oxizii de azot 71
2.1.4.4. Acidul clorhidric 72
2.1.4.5. Acetona 72
2.1.4.6. Aminele alifatice 73
2.1.4.7.Stirenul 73
2.1.4.8. Hidrogenul sulfurat 73
2.2. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU (I.R.) 74
2.2.1.PRINCIPII TEORETICE 74
2.2.2. PRINCIPIUL DE CONSTRUCȚIE AL APARATELOR 76
2.2.2.1. Construcția spectrometrelor cu transformată Fourier 78
2.2.3. PRINCIPIUL DE DETERMINARE A CONȚINUTULUI UNOR NEMETALE DIN ALIAJE CU AJUTORUL SPECTROFOTOMETRELOR CU SISTEM NEDISPERSIV. 79
2.2.3.1. Determinarea conținutului de carbon și sulf din fonte și oțeluri 81
2.2.3.2. Determinarea rapidă a conținutului de carbon de pe suprafețe metalice 82
2.2.4. CARACTERIZAREA ȘI DETERMINAREA UNOR POLUANȚI ATMOSFERICI PRIN SPECTROMETRIE IR 83
2.2.4.1. Generalități 83
2.2.4.2. Determinarea α-cuarțului în pulberile prelevate din aerul locurilor de muncă 89
2.2.5.INTERFERENȚE ÎN SPECTROMETRIA DE INFRAROȘU 90
2.3. SPECTROMETRIA DE EMISIE MOLECULARĂ (S.E.M.) 90
2.3.1. FLUORESCENȚĂ MOLECULARĂ 90
2.3.1.1. Principiul metodei 90
2.3.1.2. Determinarea unor poluanți anorganici 91
2.3.1.3. Determinarea unor poluanți organici 92
2.3.2 CHEMILUMINISCENȚA 94

3. METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ **100**
3.1. PRINCIPII TEORETICE 100
3.2. REACȚII ELECTROCHIMICE ȘI PROCESE DE ELECTROD 100
3.3. CELULA ELECTROCHIMICĂ. CELULA GALVANICĂ. CELULA ELECTROLITICĂ 102

3.4. ANALIZA POTENŢIOMETRICĂ 105
3.4.1. PRINCIPII TEORETICE 105
3.4.2. ELECTROZI ION – SELECTIVI 106
3.4.2.1. Electrozi cu membrană solidă şi de precipitat 106
3.4.2.2. Electrozi cu membrană lichidă 109
3.4.2.3. Electrozi cu membrană sensibili la gaze 311
3.4.2.4. Performanţele electrozilor ion – selectivi 412
3.4.3. METODA POTENŢIOMETRICĂ DIRECTĂ ŞI METODA POTENŢIOMETRICĂ INDIRECTĂ 114
3.4.4. DETERMINAREA POTENŢIOMETRICĂ A UNOR ELEMENTE DE ALIERE DIN FONTE ŞI OŢELURI 116
3.4.4.1. Determinarea conţinutului de arsen 116
3.4.4.2. Determinarea conţinutului de cobalt 117
3.4.4.3. Determinarea conţinutului de crom 117
3.4.4.4. Determinarea conţinutului de mangan 117
3.4.4.5. Determinarea conţinutului de nichel 118
3.4.4.6. Determinarea conţinutului de vanadiu 118
3.5. ANALIZA POLAROGRAFICĂ 118
3.5.1. PRINCIPII TEORETICE 118
3.5.2. ANALIZA POLAROGRAFICĂ CALITATIVĂ 121
3.5.3. ANALIZA POLAROGRAFICĂ CANTITATIVĂ 122
3.5.4. APLICAŢII ANALITICE. DETERMINAREA UNOR ELEMENTE DE ALIERE 123
3.5.4.1. Determinarea conţinutului de Al 123
3.6. VOLTAMETRIA 125
3.6.1. PRINCIPII TEORETICE *125*
3.6.2. APLICAŢII ALE UNOR TEHNICI DE STRIPPING ELECTROCHIMIC 129
3.6.2.1. Voltametria de stripping anodic (ASV) 129
3.6.2.2. Voltametria de stripping catodic (CSV) 130
3.6.2.3. Voltametria de stripping electrochimic cu acumulare adsorbtivă (AdSV) 132
3.6.2.4. Voltametria de stripping catalitic (CatSV) 137
3.6.3. INTERFERENŢE ÎN VOLTAMETRIA DE STRIPPING 142
3.6.4. PERFORMANŢELE TEHNICILOR BAZATE PE STRIPPING ELECTROCHIMIC 143
3.7. CONDUCTOMETRIA 144
3.7.1. PRINCIPII TEORETICE 144
3.7.2. FACTORI CARE INFLUENŢEAZĂ CONDUCTIBILITATEA 146
3.7.3. REALIZAREA EXPERIMENTALĂ 148
3.7.4. APLICAŢII GENERALE ALE CONDUCTOMETRIEI 150
3.7.5. APLICAŢII LA MĂSURAREA NOXELOR 150
3.7.6. PERFORMANŢELE CONDUCTOMETRIEI 151
3.8. COULOMETRIA 152
3.8.1. PRINCIPII TEORETICE 152
3.8.1.1. Coulometria la curent constant 153
3.8.1.2. Coulometria la potenţial constant 154
3.8.1.3. Coulometria la potenţial variabil 160

3.8.2. REALIZARE EXPERIMENTALĂ 161
3.8.2.1. Coulometria la curent constant 161
3.8.2.2. Coulometria la potenţial constant 161
3.8.3. APLICAŢII LA MĂSURAREA NOXELOR ÎN MEDIUL PROFESIONAL 162
3.8.4. PERFORMANŢELE COULOMETRIEI 163

4. ASPECTE PRIVIND AUTOMATIZAREA ÎN CONTROLUL ANALITIC **164**
4.1. CONCEPTUL DE AUTOMATIZARE 164
4.2. METODE SPECTOMETRICE AUTOMATIZATE 165
4.3. METODELE ELECTROCHIMICE AUTOMATIZATE 169
4.4. SISTEME ANALITICE BAZATE PE TRANSMISIA DATELOR 171

5. METODE DE SEPARARE UTILIZATE ÎN CONTROLUL ANALITIC **173**
5.1. EXTRACŢIA CU SOLVENŢI 173
5.1.1. ASPECTE TEORETICE 173
5.1.2. APLICAŢII ÎN CONTROLUL POLUANŢILOR ATMOSFERICI 174
5.2. METODE CROMATOGRAFICE 175
5.2.1.NOŢIUNI INTRODUCTIVE 175
5.2.2 .CARACTERISTICILE CROMATOGRAMELOR 176
5.2.3. CLASIFICAREA METODELOR CROMATOGRAFICE 180
5.2.4.CROMATOGRAFIA DE GAZE (GC) 181
5.2.4.1. Noţiuni introductive 181
5.2.4.2.Aparatură 181
5.2.5.CROMATOGRAFIA DE LICHIDE (LC) 193
5.2.5.1. Noţiuni introductive 193
5.2.5.2.Cromatografia de Lichide de Înaltă Performanţă (HPLC 194
5.2.5.3.Cromatografia ionică 197
5.2.5.6. Cromatografia de excluziune sterică (SEC) 199
5.2.5.7.Cromatografia în strat subţire (TLC) 200
5.3 APLICAŢII ANALITICE ALE SEPARĂRILOR CROMATOGRAFICE ÎN DOMENIUL POLUĂRII 201
5.3.1 GENERALITĂŢI 201
5.3.2. DETERMINAREA CANTITĂŢILOR ÎN URME DE COMPUŞI ORGANICI POLUANŢI 204
6. CONTROLUL DE CALITATE ŞI ASIGURAREA CALITĂŢII METODELOR FIZICO – CHIMICE DE ANALIZĂ **211**
6.1. CONTROLUL DE CALITATE INTERN 211
6.2. CONTROLUL DE CALITATE EXTERN 215

BIBLIOGRAFIE **219**

PREFAȚĂ

Chimia analitică contribuie cu o pondere majoră la dezvoltarea a numeroase ramuri ale științei și tehnologiei prin datele pe care le poate furniza privind identificarea, dozarea și separarea substanțelor, prin determinarea structurii acestora, prin determinarea constantelor unor echilibre chimice, prin controlul unor procese de fabricație, precum și în alte moduri. Analiza instrumentală se dezvoltă pe baza realizărilor obținute în chimia teoretică și în tehnicile instrumentale, incluzând electronica, optica și automatica. În momentul actual se poate vorbi de o adevărată „revoluție instrumentală" în chimia analitică. Aparatele moderne de analiză au incluse microprocesoare, care sunt cuplate cu calculatoare care preiau o parte din ce în ce mai mare din sarcinile analistului. Astfel, ajută la selectarea parametrilor optimi de lucru, sesizează sursele de erori, prelucrează datele experimentale obținute etc.

Cu toată perfecționarea deosebită a instrumentelor, chimistului analist îi revine un rol esențial în efectuarea determinărilor analitice, începând cu luarea probelor pentru analiză, continuând cu alegerea metodei de lucru, a aparatului și a parametrilor operaționali ai acestuia și terminând cu interpretarea rezultatelor obținute. Fără o cunoaștere aprofundată a proceselor chimice sau fizice care însoțesc determinările analitice, a interferențelor ce pot avea loc, precum și a principiilor de funcționare și a performanțelor aparatelor utilizate, chimistul analist nu poate fi sigur niciodată de corectitudinea rezultatelor obținute. Tehnicile statistice contribuie la reducerea influenței unor erori întâmplătoare, dar analistului îi revine sarcina depistării și eliminării erorilor sistematice care pot afecta foarte mult rezultatele analitice.

Foarte multe proprietăți fizico-chimice ale substanțelor pot fi folosite pentru efectuarea unor determinări analitice. În funcție de natura acestor proprietăți se face și clasificarea metodelor instrumentale de analiză.

Metodele de separare în scop analitic sunt incluse în analiza instrumentală, deoarece, cel mai frecvent, separarea se face cu ajutorul unor instrumente, fiind dificil de a se face distincția între separarea și dozarea propriu-zisă.

Această lucrare si-a propus abordarea metodelor fizico-chimice de analiză utilizate în diverse domenii și în mod special în evaluarea gradului de poluare a mediului înconjurător și a aerului din mediul profesional.

Metodele prezentate în acest material se împart în două categorii : fizice, al căror principiu se bazează pe existența unui paralelism al variației concentrației unei substanțe cu modificarea reproductibilă a unei proprietăți fizice a acesteia (metode spectroscopice, metode bazate pe difracția și fluorescența razelor X) și fizico-chimice, al căror principiu se bazează pe un paralelism al variației concentrației cu avansarea unui proces fizico-chimic (metodele spectrometrice, metodele electroanalitice, metodele cromatografice).

S-a introdus un capitol în care sunt descrise succint metodele automate de analiză. Automatizarea determinărilor analitice, bazată în special pe folosirea metodelor de analiză în flux, cunoaște în prezent o dezvoltare deosebită, deoarece are multiple avantaje la aplicarea practică.

Lucrarea se încheie cu un capitol care se referă la controlul de calitate și asigurarea calității metodelor fizico-chimice de analiză, capitol considerat deosebit de important, în vederea caracterizării erorilor sistematice și întâmplătoare ale metodelor de lucru, deoarece se cunoaște faptul că în țările Comunității Europene o metodă analitică este acreditată, numai după efectuarea controlului de calitate intern și extern.

Pentru toate metodele de analiză prezentate s-au discutat principiile de bază ale acestora și ale aparaturii utilizate. S-au prezentat de asemenea aspecte caracteristice ale efectuării determinărilor analitice, s-au indicat sensibilitatea, selectivitatea precum și domeniile de aplicare ale diferitelor metode. Pentru toate metodele de analiză discutate s-a prezentat și o parte aplicativă, care ilustrează performanțele acestora.

Lucrarea se adresează chimiștilor, inginerilor chimiști, precum și altor specialiști care își desfășoară activitatea în laboratoare uzinale de control al producției, de control al poluării mediului, în laboratoare de cercetare, precum și în alte numeroase tipuri de laboratoare a căror activitate este orientată în domeniul analitic. De asemenea lucrarea se adresează studenților de la facultățile cu profil chimic sau de la alte facultăți care au în planul de învățământ disciplina chimie analitică sau alte discipline înrudite cu aceasta.

Autorii

1. METODE ALE SPECTROMETRIEI ATOMICE

Metodele bazate pe spectrometria atomică sunt extrem de importante în determinarea elementelor prezente în probe de mediu, respectiv a unor elemente de aliere din aliaje feroase şi neferoase etc.

Actualmente se utilizează tehnici care permit analiza constituienţilor majoritari, minoritari sau chiar în urme.

Cele mai importante tehnici ale spectrometriei atomice utilizate în mod curent sunt prezentate în tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. ***Tehnici uzuale ale spectrometriei atomice***

DENUMIREA TEHNICII	MOD DE EXCITARE A PROBEI	PARAMETRII ANALITICI MĂSURAŢI
Spectrometria de emisie atomică (S.E.A.) în flacără (flamfotometria)	Flacără chimică	Radiaţia emisă în UV-Viz
Spectrometria de emisie atomică (S.E.A.) în plasmă cuplată inductiv (ICP – A.E.S.)	Plasmă	Radiaţia emisă în UV-Viz
Spectrometrie de masă în plasmă cuplată inductiv (ICP - MS)	Plasmă	Masa şi numărul ionilor atomici
Spectrometria de absorbţie atomică (S.A.A.)	Absorbţia radiaţiei electromagnetice	Radiaţia electromagnetică absorbită în UV-Viz
Microanaliza cu sondă de electroni	Flux de e^- energetic	Radiaţii X primare emise
Spectrometria de fluorescenţă de raze X (XRFS)	Iradiere cu radiaţii X	Radiaţii X fluorescente

1.1. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ ÎN FLACĂRĂ (FLAMFOTOMETRIA)

1.1.1. PRINCIPII TEORETICE

Se aplică la determinarea elementelor cu atomi uşor excitabili. Se bazează pe faptul că substanţa de analizat introdusă în flacără sub formă de aerosoli şi atomizată, primeşte energie termică, pe care o emite sub formă de radiaţii luminoase, conform schemei de tranziţii care guvernează S.E.A.

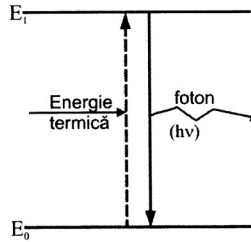


Figura 1.1. Diagrama tranzițiilor pentru emisie atomică

Radiația emisă este caracteristică atomilor prezenți în flacără (linie de rezonanță, L.R.), iar intensitatea acesteia este direct proporțională cu numărul lor.

În analiza calitativă se urmărește parametrul ν (λ) a radiației emise în vederea identificării elementului de analizat.

În analiza cantitativă se urmărește parametrul I_{emisie} a radiației pentru determinarea concentrației elementului din proba de analizat.

Ca mijloc de excitare, flacăra prezintă avantajul realizării unor condiții constante, dar în comparație cu celelalte surse de excitare prezintă temperatura cea mai joasă.

Metoda S.E.A. în flacără are largi aplicații la determinarea elementelor alcaline și alcalino-pământoase, care prezintă cele mai mici potențiale de excitare ale liniilor de rezonanță.

Perfecționarea aparaturii a permis extinderea metodei S.E.A. în flacără la un număr de aproximativ 50 elemente, dintre care circa 35 elemente s-au putut doza cantitativ.

În S.E.A. în flacără, energia de excitare este dată de mișcarea termică, iar gradul de excitație, adică caracterul spectrului de emisie obținut este determinat de temperatura flăcării.

Temperatura flăcării depinde atât de amestecul gazos utilizat, precum și de raportul de amestecare al gazelor combustibile cu aerul și oxigenul, în principal.

S-a demonstrat că temperatura maximă de ardere se atinge, dacă carburantul și comburantul se amestecă stoechiometric.

Temperatura flăcării asigură evaporarea solventului, topirea și vaporizarea sării, disocierea moleculelor și excitarea atomilor formați.

Dacă temperatura flăcării utilizate este prea ridicată, se pot produce fenomene nedorite, ca: ionizarea, combinarea, oxidarea etc., care scad emisia atomică.

Dacă temperatura flăcării nu este suficient de ridicată pentru volatilizarea substanței de analizat după evaporarea solventului, este indicat ca substanța respectivă să fie trecută sub forma unui compus mai volatil, ca de exemplu halogenuri (ex.: fosfații metalelor alcalino-pământoase se transformă în cloruri).

Din acest motiv, temperatura flăcării trebuie aleasă riguros.

Din punct de vedere analitic, este utilă prima zonă de ardere a flăcării și anume cea imediat de deasupra conului luminos, denumită *temperatură optimă de lucru.*

Parametrii analitici care caracterizează performanța metodei S.E.A. în flacără sunt: S(sensibilitatea metodei) și factorul de specificitate.

Sensibilitatea metodei (μg/mL): cantitatea minimă de substanță ce se poate determina, care să producă o deviație de o unitate pe scala instrumentului de măsură (galvanometru).

Factorul de specificitate: arată de câte ori elementul interferent în soluție trebuie să fie mai concentrat decât elementul de determinat pentru a da același curent fotoelectric cu acesta.

Această metodă este sensibilă și se pretează la analize de serie.

1.1.2. PRINCIPIUL DE CONSTRUCȚIE AL FOTOMETRELOR ÎN FLACĂRĂ

Aparatele folosite în S.E.A. în flacără sunt:

Aparat	Sistemul de dispersie	Receptor
Flamfotometre	Filtre de interferență	Fotoelement(fotocelulă)
Flamspectrometre	Monocromator (prismă optică; rețea de difracție)	Fotomultiplicator

Principalele componente ale acestor aparate sunt:

- ***dispozitivul de excitare***, compus din regulatorul de presiune a gazelor, sistemul de pulverizare și arzătorul;
- ***instalația optică și sistemul de monocromatizare*** a radiațiilor luminoase;
- ***dispozitivul de observare și înregistrare***, care se bazează pe transformarea energiei luminoase în energie electrică cu ajutorul receptorilor fotoelectrici.

1.1.3. PRINCIPII ALE ANALIZEI CANTITATIVE

Analiza cantitativă în S.E.A. se realizează prin următoarele metode:
- Metoda curbei de etalonare (soluții mai concentrate ale probelor de analizat – analize de serie);
- Metoda adaosurilor standard (soluții diluate ale probelor de analizat – cercetare științifică).

Determinarea unui element în soluții pure prin S.E.A. este simplă și se realizează cu ajutorul unei curbe de etalonare.

În soluții complexe însă, determinarea precisă a aceluiași element este mai anevoioasă și este influențată de o serie de interferențe, dintre care cele mai importante sunt:

a) *Interferențe datorate pulverizării* apar ca urmare a variației tensiunii superficiale și a vâscozității soluțiilor. Solvenții organici (alcoolii, eterii, cetonele etc.) micșorează mult tensiunea superficială și produc o mărire considerabilă a valorilor înregistrate, deoarece crește randamentul de particule fine care ajung în flacără. Sărurile minerale în soluții apoase produc o micșorare a valorilor înregistrate.

b) *Interferențe chimice.* Sunt datorate prezenței unor anioni în probele de analizat. Efectul anionilor PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$ este mai accentuat în cazul metalelor alcalino-pământoase, micșorând intensitatea emisiei.

Metodele propuse pentru eliminarea interferențelor provocate de anioni includ procedee de separare chimică, folosirea schimbătorilor de ioni, tehnica standardului intern, complexarea cationului sau anionului, tamponarea soluțiilor cu un mare exces din agentul care interferă.

c) *Interferențe de natură instrumentală.* Pentru a avea o emisie stabilă este necesară pulverizarea soluției cu un debit constant, la o presiune riguros constantă, atât pentru comburant (aer, O_2), cât și pentru carburant (gazul combustibil: CH_4, C_2H_2, etc.).

Pentru fiecare aparat este necesar să se stabilească mai întâi intervalul de timp în care se ajunge la regim constant de pulverizare. Pentru folosirea optimă a aparatului este necesar să se dozeze just energia luminoasă primită de receptorii de radiații, cu ajutorul fantelor sau diafragmelor cu care sunt prevăzute aparatele astfel încât să se reducă la minim fluctuațiile valorilor intensităților de emisie.

Când se utilizează flamfotometre cu filtre și arzătoare cu flacără care ard liniștit se pot folosi deschideri mari de diafragmă în scopul obținerii unei sensibilități mari. Dacă flacăra nu este suficient de stabilă, se recomandă deschideri mici de diafragmă, atenuând astfel fluctuațiile valorilor citite.

Când se utilizează aparate cu monocromator (flamspectrometre) cu rețea de difracție, mărirea fantei micșorează selectivitatea spectrală.

La sistemele cu citire cumulativă, este necesar să se respecte prescripțiile indicate de constructor pentru realizarea unei bune focalizări.

1.1.4. DETERMINAREA UNOR ELEMENTE DE ALIERE DIN ALIAJE

Determinarea conținutului de calciu

Spectrul de emisie al atomilor de Ca este format din L.R_{Ca} la λ=422,7 nm și sisteme de benzi cu maxime de λ=544,606 nm și λ=662 nm.

Atomii de Na deranjează determinarea Ca, deoarece contribuie la emisia de fond la L.R_{Ca}. Acest inconvenient se poate înlătura prin folosirea unui înregistrator și construirea cursei de emisie $I_{em}=f(\lambda)$, pentru λ=410 – 440 nm. La concentrații mari, metalele alcaline interferă, reducând emisia Ca. Acest efect este mai intens în prezența Fe^{3+}, Al^{3+}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}.

Interferența poate fi prevenită total, dacă se separă calciul prin precipitare cu $C_2O_4^{2-}$. Un alt procedeu, mai rapid, constă în adăugarea unui exces din elementul interferent, atât la proba de analizat, cât și la etalon.

Determinarea conținutului de cupru

Într-o pâlnie de separare se tratează soluția acidă de ioni de Cu^{2+} cu o soluție 1% salicilaldoximă în C_2H_5OH. Se adaugă 25 mL $CHCl_3$ și se extrage complexul format. Soluția organică se pulverizează în flacăra oxiacetilenică a unui flamfotometru și se măsoară I_{em} a L.R_{Cu} la λ=324,8 nm.

Determinarea conținutului de fier

Se procedează la extragerea unui complex al Fe^{3+} cu acetil acetonă din soluții slab acide și se pulverizează soluția obținută în flacără oxiacetillenică.

Determinarea conținutului de stronțiu

Împreună cu Ca și Ba, Sr prezintă o emisie caracteristică în flacără. Cea mai intensă emisie a Sr are loc la L.R_{Sr} la λ=460,7 nm. Ca, Na și K prezente în concentrații mari, în soluția de analizat, tind să intensifice emisia Sr, iar Fe, Mg, Si, P, Al și SO_4^{2-} slăbesc emisia.

Pentru a evita aceste interferențe se propune să se facă întâi o separare a Ca, Sr și Mg de Fe, Al și P printr-o precipitare cu reactivi specifici. După separarea Sr de Ca și Mg, acesta se determină din filtratul adus la volum mic prin evaporare, la λ=460,7 nm.

1.2. SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ ÎN PLASMĂ CUPLATĂ INDUCTIV

1.1.2. PRINCIPII TEORETICE

Spectrometria de emisie atomică este considerată ca fiind una dintre cele mai vechi tehnici analitice. Varianta sa modernă, de emisie atomică în plasmă cuplată inductiv (I.C.P. – A.E.S.) poate fi utilizată la determinarea aproape a tuturor elementelor, cu excepția Ar.

Principiul teoretic al acestei tehnici are la bază relația de distribuție Maxwell – Boltzmann:

$$N_n = N_0 \frac{g_n}{g_0} e^{-\frac{E_n - E_0}{kT}} \qquad (1.1)$$

Dacă se consideră o probă solidă sau o soluție introdusă într-un tub electrotermic, respectiv într-o flacără, atunci atomii individuali din probă sunt eliberați, formându-se un nor (populație) de atomi, raportul între numărul de atomi în starea fundamentală (N_0) și starea de rezonanță (N_1) fiind dat de relația (1.1), particularizată pentru n=1, g – fiind ponderile statistice corespunzătoare stărilor fundamentală, respectiv de rezonanță;

T – temperatura în K;

k – constanta lui Boltzmann ($k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K).

Cu cât temperatura este mai mare, cu atât acest raport va fi mai mare și deci I_{em} va crește.

Plasma cuplată inductiv

Aceasta constă dintr-un gaz parțial ionizat, de obicei Ar ionizat în proporție de 1%. Plasma se obține într-o torță de cuarț concentrică unei bobine de inducție cuplată la un generator de radiofrecvență (27 MHz sau 40,7 MHz) cu o putere cuprinsă între 0,5 – 2,5 Kw. Când prin bobină trece curentul de înaltă frecvență, el induce un câmp magnetic oscilant de aceeași frecvență.

O parte dintre moleculele gazului sunt ionizate inițial de o descărcare de înaltă tensiune, de la o bobină Tesla. Trecând prin bobina de inducție, moleculele ionizate și e^- liberi vor interacționa cu liniile de forță ale câmpului magnetic, și ca urmare aceste particule sunt accelerate. În urma ciocnirilor între ionii accelerați, precum și între ionii accelerați sau e^- liberi cu moleculele neutre, are loc o încălzire puternică a gazului (5000 – 10000 K) precum și generarea de noi ioni.

Întregul proces de inițiere și stabilizare al plasmei cuplate inductiv se petrece rapid în numai câteva milisecunde.

Experimental plasma se formează la capătul superior al tubului central al unei torțe de cuarț care constă din trei tuburi perfect concentrice (fig. 1.2.).

Prin tubul central aerosolii probei sunt aduși la baza zonei de plasmă.

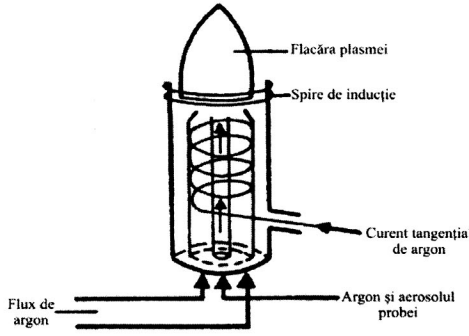


Figura 1.2. Schema torței cu plasmă cuplată inductiv

1.2.2. *APARATURA UTILIZATĂ ÎN TEHNICA ICP - AES*

Aparatele ICP - AES comercializate în prezent sunt sisteme automate începând cu introducerea probei de analizat și terminând cu interpretarea datelor analitice.

Schema bloc a unui spectrometru ICP (tip Perkin-Elmer Instruments Inc.) este reprezentată în fig. 1.3.

Introducerea probei constituie una dintre cele mai dificile probleme ale utilizării acestei tehnici.

Antrenarea plasmei în exteriorul tubului de cuarț se face cu ajutorul unui curent de Ar ce circulă tangențial între tuburile concentrice. Proba de analizat, de regulă sub formă de aerosol sau soluție apoasă, este apoi injectată prin tubul central.

În cazul în care se analizează probe solide se poate utiliza radiația laser pentru vaporizarea probei sau o scânteie electrică pentru a produce particule fin divizate ale probei. Aceste tehnici de introducere a probelor sunt cunoscute sub denumirea de „Laser microprobe" și respectiv „Spark erosion".

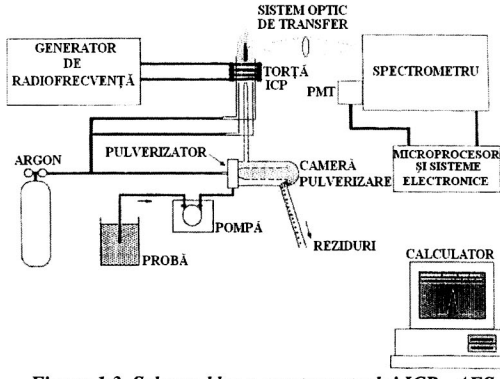


Figura 1.3. Schema bloc a spectrometrului ICP - AES

O metodă foarte avantajoasă de introducere a probelor lichide este generarea de compuși volatili cum sunt ***hidrurile***. O metodă foarte eficace de producere a hidrurilor este aceea care utilizează ca agent reducător tetrahidroboratul de sodiu ($NaBH_4$), în mediu acid, conform reacției:

$$NaBH_4 + 3H_2O + HCl \rightarrow H_3BO_3 + NaCl + 8H^+ + 8e^-$$
$$E^{n+} + nH^+ + 2ne^- \rightarrow H_nE\uparrow,$$

unde E^{n+} – ionul elementului care poate forma o hidrură (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te). Practic se utilizează soluții de $NaBH_4$ de concentrație 0,1 – 10%, stabilizate în prezență de 0,01 – 2% NaOH sau KOH.

În prezent aparatele ICP – AES utilizează un policromator pentru separarea radiației emise de speciile din plasma cuplată inductiv.

1.2.3. CARACTERISTICI (PARAMETRII) ANALITICI AI TEHNICII ICP – AES

Avantaje:

- Analiza multielement secvențială sau simultană, rapidă (30 – 70 elemente din sistemul periodic)
- Cantitatea relativ mică de probă necesară (0,5 – 1mL)
- Limită de detecție (L.D.) joasă pentru cele mai multe elemente, de ordinul ppb
- Domeniul de linearitate mare (domeniul dinamic): 5 – 6 ordine de mărime
- Puține interferențe interelement

– Precizie foarte bună a determinărilor: 1 – 5%
– Posibilități de analiză a probelor gazoase, lichide și solide.

Dezavantaje:
– Existența interferențelor spectrale (radicali HO, care emit între 260 – 325 nm, CN, NO, NH)
– Efecte de matrice însemnate
– Probleme legate de introducerea probelor solide fără dizolvare
– L.D. slabe pentru unele elemente
– Existența driftului și o precizie slabă în unele aplicații.

1.2.4. APLICAȚII ÎN DOMENIUL POLUĂRII ATMOSFERICE

Procesul general de analiză a elementelor din aer constă în recoltarea probelor de aer pe filtre celulozice (mărimea porilor 0,8μm), cu debit de 2 – 3 L/minut.

Elementul de determinat este adus în soluție prin mineralizare umedă (se utilizează de obicei HNO_3).

Soluția este aspirată în plasmă, iar intensitatea liniilor emise este măsurată și comparată cu intensitatea liniilor emise de soluțiile standard.

Determinarea cantitativă se face, fie pe baza unui grafic de etalonare sau utilizând metoda standardului intern.

Utilizarea spectrometriei ICP – AES ca metodă de determinare a conținutului probelor analitice devine o metodă de rutină, oricare ar fi natura probei de investigat, așa cum se poate observa din fig. 1.4., în care sunt redate cele mai diverse aplicații ale acestei tehnici în cadrul domeniului chimiei analitice.

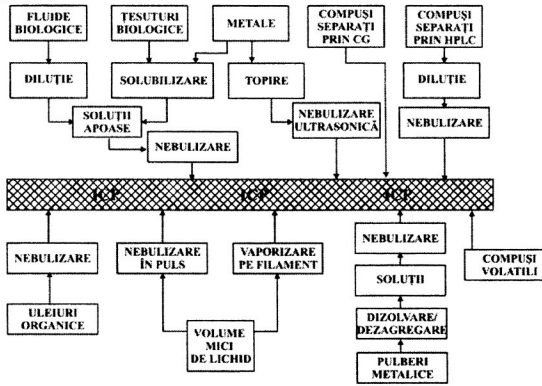


Figura 1.4. Aplicații ale tehnicii ICP – AES

1.2.5. CUPLAJUL DINTRE SPECTROMETRIA DE EMISIE ATOMICĂ ŞI SPECTROMETRIA DE MASĂ

Spectrometria de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP –MS) este în prezent recunoscută ca cea mai performantă tehnică de determinare a elementelor în urme. Plasma cuplată inductiv, iniţial dezvoltată ca sursă în S.E.A, poate fi utilizată efectiv la ionizarea elementelor ca urmare a temperaturii ridicate utilizate (până la 10000 K). Apoi, *spectrometria de masă are rolul de a separa ionii formaţi după raportul masă/sarcină.* Combinând aceste tehnici în cadrul unui singur instrument se vor obţine limite de detecţie foarte scăzute, dar mai ales vor exista mai puţine interferenţe în determinări.

Avantaje cum ar fi: analiza multielement pe un domeniu dinamic larg precum şi posibilitatea determinării unor izotopi (^{87}Rb, ^{87}Sr, ^{147}Sm, ^{147}Nd, ^{206}Pb, ^{204}Pb, ^{207}Pb), reprezintă cerinţe pe care doar această tehnică le îndeplineşte.

Instrumentele ICP–MS comercializate sunt însă foarte scumpe în prezent. Cu toate acestea, această tehnică se utilizează ca o metodă de rutină pentru determinarea unor analiţi din mediul ambiant (apă, aer, sol).

Aparatele ICP – MS comerciale au ca limită de detecţie pentru cele mai multe elemente valori de ordinul ppt (ng/L).

Această tehnică este singura care permite determinarea actinidelor, elemente având o mare toxicitate chiar atunci când sunt prezente în concentraţii extrem de mici.

De obicei, analiza acestor elemente din probe din mediul ambiant implică o cantitate mare de probă prelevată, din care actinidele sunt separate şi concentrate printr-o tehnică cu schimbători de ioni. Astfel, aceste elemente sunt concentrate într-un volum mic de probă analitică, concentraţia situându-se în domeniul ppt, ce poate fi determinată prin această tehnică.

1.2.5.1. Determinarea plumbului din probe de mediu sau din probe biologice prin ICP – MS

Pentru analiza plumbului se impun măsuri speciale atât pentru colectarea cât şi pentru pregătirea probelor. În ape, Pb este în general asociat cu particule solide, astfel încât tipul de filtrare este important. Produsele de solubilitate ale celor mai cunoscuţi compuşi ai Pb din mediul înconjurător sunt relativ scăzute, astfel încât acidularea probelor (de regulă sub pH 6-4) va creşte solubilitatea diferitelor specii ale Pb.

Probleme de contaminare pot să apară şi în cazul manipulării probelor de sânge datorită anticoagulanţilor, a vaselor folosite sau a prafului din laborator.

Interferenţe pot să apară din cauza conţinutului de NaCl sau de C din probele de analizat.

Plumbul prezintă patru izotopi naturali: Pb – 204, Pb – 206, Pb – 207 şi Pb – 208.

Recent, s-a pus la punct o metodă analitică care să evalueze impactul Pb din petrol asupra sângelui uman pe baza măsurătorilor prin ICP – MS a raporturilor dintre izotopii Pb din sânge.

În cazul determinărilor de Pb, ca şi în cazul analizelor oricăror probe care conţin elemente în urme, este important ca acestora să li se asocieze o metodă de validare corespunzătoare sau o schemă de control a calităţii.

Pentru măsurătorile probelor de mediu sau a celor biologice, rezultatele se prezintă împreună cu materialele de referinţă certificate sau cu comparaţiile testelor inter-laborator.

În tabelul 1.2. este prezentat un astfel de exemplu pentru Pb.

Tabelul 1.2. Compararea interanalitică a metodelor pentru analiza Pb

Material de referinţă	Concentraţia Pb ($mg \cdot kg^{-1}$, substanţă uscată)			
	Certificat	ICP-MS	ET-AAS	ICP-AES
NIST-SRM 1577 Ficat bovin	0,34 ± 0,08	0,32 ± 0,08	0,36 ± 0,11	0,4 ± 0,1
NIES- CRM6 Muşchi	0,91 ± 0,04	0,89 ± 0,02	0,86 ± 0,04	1,0 ± 0,2
BCR-CRM 150 Lapte praf	1,00 ± 0,04	0,97 ± 0,01	1,01 ± 0,04	1,1 ± 0,1

1.3. SPECTROMETRIA DE ABSORBŢIE ATOMICĂ (A.A.S.)

1.3.1. PRINCIPII TEORETICE ŞI DE CONSTRUCŢIE ALE SPECTROMETRELOR A.A.S.

Prin metoda spectrometriei de absorbţie atomică se determină concentraţia unui element dintr-o probă prin măsurarea absorbţiei unei radiaţii electromagnetice de o frecvenţă, $\nu(c/\lambda)$, specifică şi caracteristică elementului studiat, la trecerea acesteia printr-un mediu care conţine atomii liberi ai probei uniform distribuiţi.

Lungimea de undă a radiaţiei absorbţiei şi cantitatea de radiaţie absorbită sunt parametrii care permit determinarea calitativă şi cantitativă a elementului prezent. Pentru obţinerea vaporilor atomici necesari în majoritatea cazurilor se utilizează o flacără sau un cuptor electric. În puţine cazuri se poate obţine o hidrură volatilă iar în cazul Hg-ului se foloseşte o tehnică bazată pe un generator de vapori la rece.

Proprietatea de absorbţie a radiaţiei luminoase este atribuită tranziţiilor electronice ale atomilor liberi, în special tranziţiilor de rezonanţă, care sunt cele mai probabile. Cu cât temperatura din sistemul de atomizare, este mai mare, cu

atât ponderea atomilor în populația obținută este mai mare, dar de la o temperatură optimă, are loc și fenomenul invers de ionizare a atomilor.

Elementele componente ale unui spectrometru AAS sunt următoarele (fig. 1.5.)

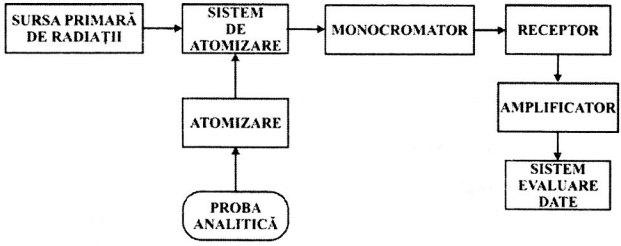


Figura 1.5. Componentele unui spectrometru AAS

Sursa primară de radiații în AAS pentru determinarea celor mai multe metale este **lampa cu catod cavitar** (hallow cathode lamp). Pentru metalele alcaline, Ta, Hg, As, Se, se utilizează lămpi cu descărcare în vaporii acestor metale. Principala condiție pe care trebuie să o îndeplinească aceste surse de radiație este stabilitatea intensității fascicolului de radiație emisă care trece prin sistemul de atomizare.

Lampa cu catod cavitar constă din doi electrozi închiși într-un tub de sticlă sau cuarț.

Catodul este construit din elementul ale cărui linii urmează să fie emise și are formă de cupă. Anodul constă dintr-o sârmă simplă de W sau Ni. În interior se realizează o atmosferă de gaz inert, la presiune joasă (de 4-12 torri).

Între cei doi electrozi se aplică o tensiune de 200-500 V curent continuu. În urma descărcării, apar ioni ai gazului inert, care vor bombarda catodul. Ca urmare, vor fi expulzați atomi de pe suprafața acestuia. În urma ciocnirilor între atomii expulzați aflați în spațiul din interiorul catodului și ionii ce se îndreaptă spre catod, se generează atomii excitați care emit radiații caracteristice.

Schematic o astfel de lampă se reprezintă:

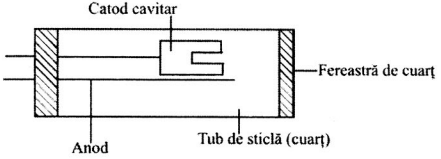


Figura 1.6. Schema lămpii cu catod cavitar

Se construiesc şi lămpi care emit liniile mai multor elemente. Acestea au un catod tip aliaj sau mai mulţi catozi care sunt dispuşi concentric în jurul anodului.

Recent, în absorbţia atomică se folosesc lămpi fără electrozi, confecţionate din tuburi de cuarţ de 7 cm lungime şi 1 cm diametru, umplute cu argon la presiune joasă, câteva miligrame de metal şi o mică cantitate de iod (sau o sare de iod volatilă). Excitarea este asigurată prin inserarea lămpii în cavitatea unui generator de microunde (2450 MHz, 200 W). În gaz se va produce o descărcare datorită accelerării ionilor şi e^- în câmp electromagnetic alternativ.

1.3.2. SENSIBILITATEA ŞI LIMITA DE DETECŢIE ÎN A.A.S.

Performanţele analitice ale unui spectrometru A.A.S. sunt date de:

1) **numărul elementelor** ce pot fi determinate (de fapt, numărul de lămpi cu catod cavitar produse de firma producătoare de instrumentaţie A.A.S.;

2) **sensibilitatea;**

3) **limita de detecţie** a determinărilor.

În A.A.S., prin *sensibilitate (S)* se înţelege valoarea concentraţiei dintr-un element chimic în soluţie apoasă, exprimate în ppm (μg/mL), care dă o valoare a absorbanţei egală cu 0,00436.

Intervalul optim de măsurare a absorbanţei în A.A.S. este de 0,1-0,8 deci intervalul de 20-200 unităţi de sensibilitate. De exemplu, dacă sensibilitatea determinărilor de Mg^{2+} dintr-o soluţie apoasă este S=0,003ppm (3ppb), atunci intervalul optim de determinare al Mg^{2+} dintr-o probă analitică este 0,06-0,6ppm.

Limita de detecţie (C_{min}) a unui element metalic reprezintă concentraţia sa în ppm (sau ppb) care corespunde unei absorbanţe A_{min} de trei ori mai mare decât abaterea standard estimată a semnalului da bază (σ_A), măsurată pentru cel puţin 10 determinări (A_i) a unei soluţii „blank" (soluţia care conţine toată matricea probei de determinat, mai puţin specia investigată). Deci:

$$c_{min} \Leftrightarrow A_{min} \geq 3\sigma_A = 3\left[\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(A_i - \bar{A}\right)^2\right]^{1/2} \qquad (1.2)$$

Sensibilitatea şi limita de detecţie a determinărilor prin AAS depind de:

- temperatura din sistemul de atomizare;
- lungimea de undă (nm);
- fanta aleasă;
- existenţa interferenţelor.

De menționat că limitele de detecție sunt mai scăzute în cazul spectrometrelor AAS care folosesc sisteme de atomizare fără flacără (cuptor cu tuburi de grafit sau analizor cu bare de carbon) față de cele cu atomizare în flacără.

1.3.3. STABILIREA UNEI METODE DE ANALIZĂ PRIN S.A.A.

Când se elaborează o metodă de analiză prin S.A.A. trebuie să se țină seama de o serie de factori generali și particulari care influențează determinarea. Cei mai importanți sunt:

1.3.3.1. Comportarea specifică a elementelor în S.A.A.

Proprietățile fizice și chimice ale elementelor de analizat au o influență directă asupra rezultatului determinării.

Astfel de exemple, volatilitatea, solubilitatea în diverse medii, potențialul de ionizare, valența, starea de oxidare, s.a. influențează sensibilitatea metodei. În consecință, trebuie stabiliți corect o serie de factori: natura flăcării, compoziția mediului de dizolvare, corectorii de interacție, etc.

Ținând cont de acestea, elementele se clasifică astfel:

- elemente care se pretează bine la dozarea prin A.A.S. ca: Mg, Cu, Mn, Co, Ni, s.a;
- elemente oxidabile, parțial refractare: Al, Ca, Ti, Zr, Ba;
- elemente refractare și care formează carburi greu volatile: W, V, Mo, Nb, Ta;
- elemente volatile și intermediari volatili: Pb, Bi, Sn, Ge, Zn;
- elemente ale căror lungimi de undă de rezonanță sunt mai mici de 200 nm: As, Se.

Dificultățile analitice care pot fi întâlnite în dozarea diferitelor elemente de aliere din aliaje feroase și neferoase sunt mai reduse, dacă se urmărește categoria căreia îi aparține elementul respectiv.

1.3.3.2. Interferențele elementelor în S.A.A.

Interferențele reprezintă totalitatea fenomenelor fizice și chimice care acționează asupra elementului de determinat și care au ca rezultat o modificare a semnalului analitic. În funcție de mecanismul care le generează se clasifică în:

a) interferențe spectrale;
b)interferențe fizice;
c) interferențe chimice.

a) Interferențe spectrale

Metodele de dozare prin S.A.A. sunt de mare selectivitate pentru un element. Această tehnică este considerată în general lipsită de interferențe.

Sunt posibile interferenţe spectrale determinate de suprapunerea benzilor de emisie ale:

- moleculelor şi radicalilor existenţi în flacără (absorbţie moleculară);
- liniilor spectrale ale elementelor majore (efectul de matrice);
- emisia flăcării.

Interferenţele de absorbţie moleculară

Acest tip de interferenţe se întâlnesc adesea la analiza oţelurilor, fontelor, aliajelor de aluminiu, alamelor, bronzurilor, etc. Prezenţa în soluţia probei a unuia sau mai multor elemente în cantitate mare (ex. Fe, Ni, Cr, Cu, ş.a) faţă de elementul de determinat, generează absorbţie moleculară, fenomen care a fost atribuit formării unor compuşi stabili în flacără de tipul FeO sau CaO. Acest tip de interferenţe dispar dacă se utilizează flacăra cu temperatură ridicată.

Interferenţe de matrice

Elementele de bază care intră în compoziţia aliajelor, prezente în cantităţi mari conduc la fenomene de interferenţe spectrale datorită radiaţiilor de mică intensitate, dar care, din cauza concentraţiilor mari, devin destul de intense şi provoacă o lărgire pronunţată la baza lor.

O primă soluţie pentru atenuarea fenomenului de absorbţie nespecifică este diluarea. Acest procedeu, însă, nu este utilizabil în cazul analizei urmelor.

O altă soluţie constă în folosirea ca referinţă a unei radiaţii neabsorbante pentru elementul respectiv, apropiată celei folosite pentru analiză sau a unei radiaţii continue emisă de o lampă cu fond continuu.

Dacă interferenţele sunt mari, se utilizează tehnica separării cu solvenţi sau a schimbărilor de ioni, pentru a separa elementul de determinat de componenţii matricei.

Înlăturarea interferenţelor spectrale se realizează în general prin utilizarea unui aparat spectral cu dublu fascicul.

Interferenţe cauzate de emisia flăcării

O flacără aer–C_2H_2 bogată în C_2H_2 are o emisie considerabilă în domeniul vizibil.

Pentru flacăra N_2O/C_2H_2 emisia flăcări creşte cu temperatura.

Utilizarea unor surse spectrale de intensitate mare, va reduce efectul relativ ale emisiei flăcării.

b) Interferenţe fizice

Natura şi compoziţia flăcării

În analiza metalurgică se utilizează mai des flacăra aer/C_2H_2 sau N_2O/C_2H_2. Există un raport între debitele de combustibil şi de oxidant pentru care interacţiile sunt diminuate şi chiar suprimate.

Construcţia aparatului

Determinată de: tipul atomizorului folosit, forma arzătorului, sistemul de pulverizare, poate conduce la mărirea sau micşorarea interferenţelor.

Volatilizarea incompletă

Pentru ca o substanţă se fie pe deplin vaporizată într-o flacără cu temperatură de 3000K, presiunea de vapori a substanţei dizolvate la 2700K, trebuie să fie mai mare de 0,1 atm. Această condiţie este satisfăcută de clorurile majorităţii metalelor.

Unii oxizi: Al_2O_3, BaO, CaO, La_2O_3, MgO, MnO, SrO, ThO_2, ZrO_2 şi HfO_2, rezultaţi din soluţiile de sulfaţi sau azotaţi ai acestor metale, au presiune de vapori prea mică, astfel că nu are loc vaporizarea completă în flacără.

Variaţia unor proprietăţi fizice cum sunt: densitatea, vâscozitatea, tensiunea superficială

Creşterea vâscozităţii soluţiei reduce ritmul de curgere prin tubul capilar pulverizator, ceea ce afectează cantitatea de soluţie care ajunge în flacără şi dimensiunea picăturilor soluţiei pulverizate.

Cel mai radical mijloc de a elimina efectul vâscozităţii constă în a înlocui pulverizarea prin capilară cu un sistem de pulverizare cu împingerea forţată a soluţiei.

Efectele vâscozităţii se pot elimina şi prin diluarea cu apă sau cu un solvent organic corespunzător (esteri alifatici, cetone cu 6 sau 7 atomi de C, metanol, acetonă).

În cazul când elementul de dozat este în cantitate mică, se impune concentrarea. Una din soluţii este complexarea cu derivaţi ai acidului ditiocarbamic sau cu dietilditiocarbamatul de dietilamoniu (DDCD).

Pentru a ne asigura de constanţa condiţiilor de nebulizare, ar fi necesară măsurarea pentru fiecare probă, sau set de probe, a vâscozităţii, densităţii şi tensiunii superficiale. Acest procedeu este incomod. De aceea, se obişnuieşte să se stabilească diferenţa de proprietăţi fizice, numai prin intermediul volumelor de probă aspirate în unitatea de timp de către nebulizator. În acest scop se introduce proba într-un cilindru gradat şi se măsoară volumul de soluţie aspirat într-un minut. O diferenţă de 0,1 cm^3/minut trebuie luată în considerare.

c)Interferenţe chimice

Interferenţe anionice

Unii anioni comuni: PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, AlO_2^- şi alţii, micşorează absorbţia metalelor alcalino–pământoase în flacără aer/C_2H_2, datorită formării unor compuşi chimici relativ stabili la temperatura flăcării care împiedică formarea atomilor liberi.

Există o serie de tehnici pentru a îndepărta acest tip de interferenţe şi anume:

- îndepărtarea anionilor prin tehnici chimice, în special prin schimb ionic;
- adăugarea unui „agent de eliberare", o sare a unui metal care formează un compus stabil cu anionul ce interferă (de obicei EDTA-ul sau metale care formează oxosăruri stabile, Sr şi La);
- adăugarea unui exces de anioni interferenţi atât în proba de analizat, cât şi în proba martor;
- folosirea unei flăcări mai calde. Pentru metale alcalino-pământoase, se utilizează în mod obişnuit o flacără N_2O/C_2H_2.

Interferenţe datorită ionizării

Se observă în mod obişnuit numai în flăcările la temperatură ridicată şi se caracterizează prin creşterea răspunsului elementului de determinat.

Pentru micşorarea sau suprimarea acestor tipuri de interferenţe se adaugă în mediul de reacţie anumite *soluţii tampon*. Principalele soluţii tampon folosite în analiză oţelurilor sunt: săruri de Li^+, Na^+, K^+, NH_4^+ (potenţial redus de ionizare); săruri de Sr^{2+}, La^{3+} (potenţial redus de ionizare, caracter refractar) săruri de Al^{3+}, amestecuri de diverse soluţii tampon.

1.3.4. STABILIREA TEHNICILOR DE LUCRU ÎN A.A.S.

Oricare ar fi particularităţile probelor de analizat, etapele comune de executare a analizei unei probe sunt: calibrarea aparatului, aducerea probei în soluţie şi executarea de dozări directe pe proba respectivă sau dozarea după o prealabilă separare a elementului de determinat.

1.3.5. APLICAŢII ANALITICE ŞI AVANTAJELE SPECTROMETRIEI DE ABSORBŢIE ATOMICĂ

S.A.A. este o metodă curentă de analiză în general şi de analiză a urmelor în special.

- Se utilizează atât pentru analize de rutină, cât şi în cercetare
- Prezintă aplicaţii pentru un domeniu mult mai larg de dozări faţă de fotometria în flacără; pot fi dozate aproape toate elementele
- Sensibilitatea metodelor variază de la un element la altul, fiind de obicei de ordinul 1-100$\mu g/cm^3$. Metoda prezintă sensibilitate mai ridicată faţă de alte metode curente
- Metoda prezintă limite joase de detecţie pentru multe elemente (aceasta este important în analiza de urme şi pentru analiza soluţiilor diluate)
- Reproductibilitatea este în general bună şi asigură o precizie corespunzătoare, datele fiind obţinute în formă directă

- Domeniile de utilizare ale metodei sunt foarte variate şi includ o mare parte din dozările practice în metalurgie.

În tabelul 1.3. sunt prezentate materialele analizate în mod curent prin S.A.A.

Existenţa ionilor metalici în atmosferă este datorată prezenţei acestora în compoziţia particulelor în suspensie, a căror origine este majoritar antropogenă.

Prelevarea acestor particule, în vederea determinării unora dintre constituenţii săi, se face mecanic prin reţinerea lor pe filtre de bună calitate privind compoziţia lor în ioni metalici, după care sunt dizolvate de cele mai multe ori într-un amestec de acizi.

Complexarea ionilor metalici rezultaţi cu piridilditiocarbamatul sau dietilditiocarbamatul de amoniu şi extracţia complecşilor obţinuţi într-un solvent nemiscibil cu apa nu este de cele mai multe ori necesară aşa cum este recomandat în cazul determinărilor speciilor ionice metalice din probe de ape complexe.

Literatura de specialitate raportează un număr foarte mare de lucrări privind aplicaţiile tehnicii S.A.A. în determinarea unor specii metalice care apar în atmosferă.

Tabelul 1.3. ***Materiale analizate în mod curent prin S.A.A.***

Materialul	Elemente determinate
Metalurgia neferoasă	
Aliaje pe bază de cupru	Sn, Pb, Zn, Fe, Ni, Sb, Mn, Al, Ag
Aliaje pe bază de plumb	Cu, Sb, Sn, Bi, Ni, Ag, Fe, Ca
Aliaje pe bază de aluminiu	Cu, Mn, Mg, Fe, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Sn, Li
Aliaje pe bază de zinc	Al, Mg, Cu, Cd, Pb
Aliaje pe bază de magneziu	Al, Zn, Mn, Cu, Pb
Aliaje pe bază de staniu	Pb, Sb, Bi, Cu, Fe, Ag, Ni
Aliaje de cupru	Cd, Cr, Co, Bi, Cu, Fe, Ag, Ni
Cupru rafinat	Pb, Fe, Ni, As, Sb, Te, Cd, Ag, Zn
Plumb rafinat	Ag, Cu, Zn, Fe, Bi, Cd
Uraniu	Mg, Fe, Ni
Siliciu	Fe, Ca, Al, Mn, Cu
Pirite	Mg, Cu, Zn, Pb, Ca
Aliaje de titan	Al
Aliaje aur-argint-paladiu	Au, Ag, Pd
Cesiu	K, Rb, Na
Rubidiu	Cs, K, Na
Aliaje pe bază de nichel	Pb, Bi, Zn, Sn, Sb, Mg
Tantal	Mo, Fe
Molibden	Pb
Produse sinterizate	Cd, Pb, Na, K, Mg

Metalurgia feroasă	
Oţel	Cr, Mo, Ni, Mn, Al, Co, Pb, Cu, Mg, Co
Fero-siliciu	Ca, Al Mg, Mn
Suprafaţa oţelului	Cr
Aliaj dur de zinc	Pb, Cd, Sb
Materii prime	Si, Mg, Ca, Al, Cu, Pb, Zn
Lingouri de Fe turnat	Cu, Mn
Oţel slab aliat	Cu, Mn
Zguri	Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, Mg, Ba, Sr, Al, Cr
Oţel inoxidabil	Cr, Ni, Mn, Cu, Mo, Co
Analize de ape	
Apă reziduală	Zn, Cu, Na, K, Ca, Mg, Fe, Pb, Cr, Mn, Cd
Materiale diverse	
Soluţii pentru acoperiri galvanice	Co, Cu, Pb, Fe, Zn, Ni, Cd
Poluanţi atmosferici	Cu, Ca, Co, Fe, Pb, Zn, Mn

1.4. SPECTROMETRIA DE FLUORESCENŢĂ ATOMICĂ (S.F.A.)

Un proces de fluorescenţă atomică implică atât absorbţia cât şi reemisia radiaţiei caracteristice de către atomii ţintă. Fenomenul poate sta la baza unei tehnici sensibile şi selective de determinare a unui anumit element prin monitorizarea intensităţii radiaţiei de fluorescenţă.

Iradierea se realizează cu surse de radiaţii de intensitate mare (lampa cu catod cavitar de mare intensitate), selective pentru un anumit element de analizat.

Astfel iradierea pentru mai mulţi componenţi ai aceleiaşi probe de analizat se poate executa fie secvenţial, fie simultan.

S.F.A. în general nu se utilizează pentru analize de rutină, cu câteva excepţii, ca:

- determinarea Hg care este un metal volatil;
- determinarea elementelor care formează hidruri (As, Se, Bi şi Te);
- determinarea Cd care poate fi volatilizat sub formă de dietil compuşi.

S-a dovedit că aparatele utilizate în S.F.A. sunt performante în analiza probelor de mediu.

Probele sunt reduse cu agenţi reducători puternici ca: $SnCl_2$ sau $NaBH_4$.

Produşii volatili sunt apoi atomizaţi şi introduşi în detector într-un curent de Ar, măsurându-se intensitatea radiaţiei fluorescente sub un unghi de 90°, faţă de radiaţia incidentă, cu scopul de a micşora sau chiar a înlătura efectele radiaţiilor secundare.

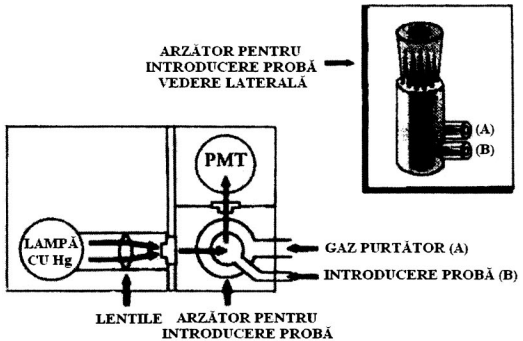


Figura 1.7. Sistem tipic de detecţie pentru măsurători de fluorescenţa atomică ale Hg şi hidrurilor volatile

Sensibilitatea metodei S.F.A., ca şi în cazul S.A.A.F., poate fi mărită prin concentrarea componentului de analizat înaintea măsurătorii.

Este important de ştiut dacă Hg se găseşte în probe sub formă de compuşi alchilici.

Pentru aceasta este necesară cuplarea separării prin cromatografia de gaze cu detectorul prezentat în fig. 1.7., renunţând la faza de reducere.

Fluorescenţa atomică este o metodă folosită pentru determinarea unui număr mare de elemente, caracterizându-se prin limite de detecţie scăzute comparativ cu S.A.A. şi S.E.A.

S.F.A. constituie o metodă sensibilă pentru elementele care au liniile de rezonanţă situate în domeniul UV, ca Hg (L.R. = 253,7 nm), Zn (L.R. = 213,8 nm), Cd (L.R. = 228,8 nm) etc.

Limita de detecţie se micşorează dacă se folosesc sisteme de atomizare electrotermică (vezi tabelele 1.4. şi 1.5.),

Tabelul 1.4. Limitele de detecție în absorbția atomică, fluorescența atomică și emisia atomică în flacără (μg/mL)

Element	Linie de rezonanță (nm)	Absorbție atomică	Fluorescență atomică	Emisie atomică
Ag	328,1	0,0005	0,0001	0,002
Al	396,2	0,04	0,1	0,005
Bi	223,1	0,05	0,005	2
Ca	422,7	0,0005	0,02	0,0001
Cd	228,8	0,0006	0,000001	2
Co	240,7	0,005	0,005	0,105
Cu	324,7	0,003	0,001	0,01
Fe	248,3	0,005	0,008	0,05
Hg	253,7	0,2	0,0002	40
Mg	285,2	0,0003	0,001	0,005
Mn	279,5	0,002	0,006	0,005
Ni	232,0	0,05	0,003	0,6
Pb	283,3	0,01	0,01	0,2
Si	251,6	0,1	0,6	5
Sr	460,7	0,004	0,03	0,0002
V	318,4	0,02	0,07	0,01
Zn	213,8	0,002	0,00002	50

Tabelul 1.5. Limitele de detecție la determinarea unor elemente prin absorbție și fluorescență atomică, folosind sisteme de atomizare electrotermică (μg/mL)

Element	Absorbție atomică	Fluorescență atomică
Ag	0,0005	0,005
As	0,2	0,5
Au	0,07	0,01
Be	0,003	0,03
Bi	0,02	0,01
Ca	0,003	0,0001
Cd	0,00006	0,00003
Cu	0,006	0,005
Fe	0,02	0,01
Ga	0,02	0,05
Hg	0,4	-
Mg	0,003	0,0000001
Pb	0,02	0,01
Zn	0,001	0,00005

1.5. SPECTROMETRIA DE RAZE X

1.5.1. PRINCIPII TEORETICE

Razele X sunt utilizate în analiza chimică în diverse moduri.

Astfel se disting:

1. Metodele bazate pe difracția razelor X (analiza prin difracție) sunt larg utilizate pentru analiza calitativă, dar pot fi utilizate și pentru analiza cantitativă.

2. Metodele de emisie care se bazează pe faptul că razele X emise de un element excitat au o lungime de undă caracteristică acelui element și o intensitate proporțională cu numărul de atomi excitați.

Aceste metode se utilizează atât pentru analiza calitativă cât și pentru analiza cantitativă.

Excitarea se realizează fie prin bombardament direct al probei cu electroni (analiza de emisie directă și microsonda electronică) sau prin iradierea probei cu raze X și de lungime de undă scurtă (analiza prin fluorescență).

3. Metodele de analiză ce utilizează absorbția razelor X de către proba de analizat (metode de analiză prin absorbție).

Spectrul de raze X

Razele X sunt radiații electromagnetice de aceeași natură cu lumina, având însă lungimi de undă mici cuprinse în intervalul 0,01 – 10 nm.

Iau naștere în tuburi de descărcări electrice în vid atunci când razele catodice cad pe un anticatod constituit din elementul a cărui radiației X se dorește a se obține. Sub influența bombardamentului cu electroni, anticatodul emite raze X. Electronii emiși de catod pătrund în straturile electronice profunde (interioare) ale atomilor de unde expulzează un electron. Locul vacant astfel creat este ocupat de un electron de pe un nivel energetic superior (care trece astfel într-o stare mai stabilă), emițându-se astfel o cuantă X de energie hν.

Exemplu. Dacă a fost îndepărtat un electron din stratul K, locul vacant va fi ocupat cu electronii din straturile M, N, ..., emițându-se astfel liniile seriei K: (K_α, K_β, K_γ).

Dacă a fost eliminat un electron din stratul L, se vor emite liniile seriei L: (L_α, L_β, ...), conform fig. 1.8.

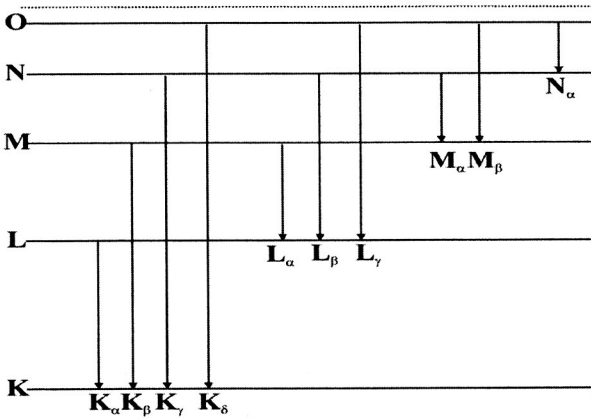


Figura 1.8. Schema tranziţiilor electronice în atom pentru liniile caracteristice ale radiaţiei X

Frecvenţa radiaţiilor caracteristice emise de către atomii unui element se poate calcula destul de bine după legea lui Mosley:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R(Z-\sigma)^2\left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right] \qquad (1.3)$$

R – constanta lui Rydberg (109737,3 cm^{-1});

Z – numărul atomic al elementului;

σ - constanta de ecranare, datorată învelişului electronic (se determină experimental);

n_1, n_2 – numere cuantice principale;

$\frac{1}{n_1^2}$ - termen constant (al seriei spectrale) ($n_2 > n_1$);

$\frac{1}{n_2^2}$ - termen variabil (al linei spectrale).

Din relaţia lui Moseley se observă că frecvenţele emise depind prin numărul atomic Z de tipul elementului emiţător, dependenţă care a conferit spectrului de linii al razelor X denumirea de **spectru caracteristic**.

Aceeaşi relaţie ne mai arată că între mecanismul de emisie al spectrului de raze X şi mecanismul de emisie al spectrului atomic în domeniul spectral UV-Viz, nu există o diferenţă esenţială.

Totuşi spectrele de raze X au:

- frecvenţe mai mari, deoarece se emit prin dezexcitare pe nivelele interioare;
- sunt mai simple, având mai puţine linii a căror frecvenţă variază monoton cu Z.

Din cauza ultimei caracteristici, spectrele de raze X se utilizează pentru identificarea elementelor, mai ales a celor grele, care emit radiaţii caracteristice la lungimi de undă mici.

Razele X pot fi absorbite de proba de analizat şi prin reemisie produc fluorescenţă, motiv pentru care radiaţia X obţinută prin excitarea probei cu un flux de fotoni cu energie mare se numeşte **radiaţie de fluorescenţă**.

Absorbţia radiaţiilor X de către probă reprezintă o lege similară cu legea Bouguer - Lambert - Beer în forma:

$$I = I_0 e^{-(\delta+\mu l)} \qquad (1.4)$$

unde:

μ - coeficientul liniar de absorbţie;

δ - coeficientul de difuzie al radiaţiei incidente;

Pentru $Z > 19$, $\delta \rightarrow 0$, relaţia matematică devenind:

$$I = I_0 e^{-\mu l} \qquad (1.5)$$

În mod frecvent se utilizează coeficientul masic de absorbţie:

$$\mu_M = \frac{\mu}{d} \qquad (1.6)$$

unde d - densitatea materialului absorbant

Peste jumătate din intensitatea radiaţiei absorbite poate fi reemisă printr-un proces de fluorescenţă, fundamentată de relaţia matematică:

$$I_F = \Phi \cdot I_a \qquad (1.7)$$

unde Φ- randamentul cuantic de fluorescenţă, o constantă de proporţionalitate care indică fracţiunea din radiaţia X absorbită transformată în radiaţie X emisă prin fluorescenţă.

$\Phi > 0,5$ – pentru elementele grele ($Z > 15$), respectiv

$\Phi < 0,01$ – pentru elementele uşoare ($Z < 15$).

Prin urmare, tehnicile de raze X se aplică cel mai bine pentru elementele grele, în special când elementele care constituie matricea chimică sunt elemente uşoare cu minimă interferenţă.

Dintre metodele spectrometriei atomice de raze X pot fi citate **fluorescența de raze X** și **microanaliza cu sonda de electroni**, difracția razelor X făcând parte din metodele spectrometriei moleculare.

1.5.2. FLUORESCENȚA DE RAZE X

1.5.2.1. Principii teoretice și de construcție a unui spectrometru de fluorescență

Excitarea electronilor de pe straturile interioare care conduce la emisia de raze X și la fenomenul de relaxare (vezi fig. 1.8.) se poate realiza de asemenea și prin iradierea atomilor unei specii chimice cu raze X generate de un generator de raze X. Radiația este astfel absorbită și reemisă în acest proces, iar tehnica care se bazează pe acesta este cunoscută ca spectrometria de fluorescență de raze X (XRFS).

Deoarece se absorb numai radiațiile care au energia cuantică potrivită, excitarea va fi mult mai selectivă comparativ cu excitarea cu un fascicol de electroni. În consecință, spectrul va avea un zgomot de fond scăzut.

Intensitatea semnalului de fluorescență va fi afectată de interacțiile cu matricea probei, acestea nefiind însă semnificative. Astfel folosind și facilitățile computerelor moderne se pot obține date cantitative de bună calitate.

În fig. 1.9. se prezintă schematic construcția unui spectrometru de fluorescență de raze X.

Ținta utilizată în generatorul de raze X poate fi alternativ W sau Mo, ceea ce permite evitarea suprapunerii liniilor între fotopicurile radiațiilor X incidente și cele ale analitului.

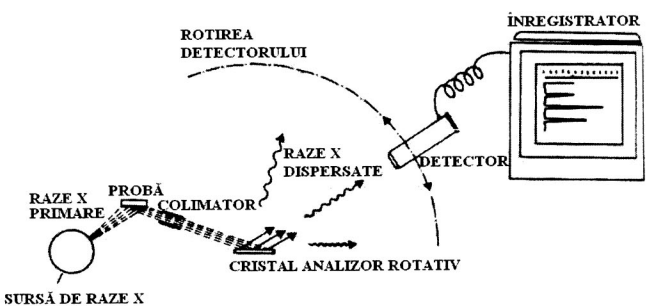


Figura 1.9. Schema unui spectrometru de fluorescență de raze X

Acest aparat prezintă un analizor dispersiv al lungimilor de undă. În practică, axa energie/lungime de undă este calibrată în unităţi 2·θ.

Aceasta reflectă că unghiul de difracţie θ este corelat cu aceste mărimi prin relaţia lui Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \qquad (1.8)$$

unde n este un număr întreg;

λ – lungimea de undă;

d – distanţa între planurile cristalului analizor.

S-au pus la punct instrumente portabile, cu rezoluţie joasă, pentru anumite tipuri de aplicaţii. Acestea se bazează pe surse radioactive de excitare şi filtre de raze X pentru izolarea liniilor spectroscopice particulare.

În figură, se observă că între colimatorul analizorului şi radiaţia incidentă este un unghi de aproximativ 90°. Acesta ajută la minimalizarea fondului produs de radiaţiile fluxului incident împrăştiate, care trec direct prin probă.

Razele X provenite de la sursă penetrează adânc în atom astfel încât semnalul analitic este reprezentativ pentru proba în ansamblu şi nu pentru o porţiune localizată a acesteia.

Desigur că razele X nu au putere de penetrare infinită, astfel încât există o limită pentru dimensiunea probei. Trebuie reamintit că, gradul de penetrare şi absorbţie depind de densitatea probei. Astfel este indicat să se prepare probele în matricii uşoare, cum ar fi dizolvarea în apă sau topirea cu borax.

Fluorescenţa de raze X este folosită pentru determinarea compoziţiei chimice calitative şi cantitative a unei probe.

Radiaţiile caracteristice emise de atomii probei de analizat se reflectă (împrăştie) pe atomii cristalului analizor (aşezat sub un unghi de incidenţă oarecare) conform relaţiei lui Bragg. Din acest fapt rezultă posibilitatea **analizei calitative**: cunoscând unghiul de reflexie, θ şi distanţa interplanară, d, a cristalului analizor se determină λ a radiaţiilor caracteristice emise de atomii probei.

Utilizând apoi relaţia lui Mosley se determină numărul atomic Z şi deci elementul emiţător.

Analiza cantitativă se bazează pe faptul că intensitatea liniei caracteristice emise este funcţie de concentraţia atomilor existenţi în proba de analizat.

1.5.2.2. Aplicaţii analitice

Prin fluorescenţa de raze X se analizează elementele de la B(Z = 5) până la U(Z = 92).

În cazul monitorizării poluării industriale, fluorescenţa de raze X se utilizează în special pentru analiza elementelor prezente în fumul degajat în procesul de sudură.

Probele de aer se recoltează pe filtre, apoi se efectuează dizolvarea în soluție apoasă sau acidă, utilizând HNO_3 (nu se recomandă a se utiliza H_2SO_4 sau HCl din cauza conținutul acestora în metale grele).

Este recomandabil să se analizeze probele în stare lichidă deoarece exactitatea și reproductibilitatea sunt mult îmbunătățite comparativ cu analiza probelor solide.

Performanțele fluorescenței de raze X

- Este o metodă nedestructivă
- Reproductibilitatea metodei variază între 0,1-0,3% pentru concentrații mai mari decât 1%
- Limita de detecție: 10^{-8}g
- Sensibilitatea (limita practică de detectibilitate) variază între 10^{-4}% – 5 ppm pentru diverse elemente

Când spectrometrele de fluorescență de raze X sunt complet automatizate, rapiditatea analizei crește considerabil.

1.5.3. MICROANALIZA PRIN SPECTROSCOPIE DE RAZE X EFECTUATĂ CU AJUTORUL MICROSONDEI ELECTRONICE

1.5.3.1. Principii teoretice

Analiza cu microsonda electronică constituie o metodă modernă de stabilire a compoziției chimice calitative, cantitative și structurale a unei zone microscopice din proba de analizat.

Principiul metodei: un fascicol de electroni emis de un filament de W cu diametrul secțiunii transversale de circa 1μm, accelerat într-un câmp de înaltă tensiune, cade pe o arie similară ca mărime din suprafața șlefuită metalografic a probei de analizat. Ca urmare, sunt excitați atomii din această porțiune a suprafeței și emit radiații X caracteristice. Acestea sunt analizate cu ajutorul unor spectrometre de construcție specială prin două metode: **metoda dispersivă după lungimea de undă** și **metoda dispersivă după energie**.

Deoarece fiecărui element îi aparține un set de linii în spectrul de radiații X, pe baza identificării după lungimea de undă sau după energie a liniilor caracteristice unui anumit element este posibilă analiza calitativă a probelor studiate.

Analiza cantitativă se bazează pe măsurarea intensității radiației X, prin compararea numărului de impulsuri date de fotonii de radiație X generați în unitatea de timp de elementul analizat, cu numărul de impulsuri dat, în aceleași condiții de excitare, de o probă etalon.

Microzona excitată prin bombardarea cu electroni este localizată și observată cu un microscop.

Aparatul cu care se realizează microanaliză prin spectroscopie de raze X se numeşte **microsondă electronică**. Aceasta este un microscop electronic cu baleiaj prevăzut cu dispozitiv pentru microanaliză.

Microsonda electronică permite analiza elementelor de la Be la U (varianta dispersivă după λ) şi de la Na la U (varianta dispersivă după E), volumul de probă analizat fiind de câţiva microni cubi.

Volumul minim de substanţă necesar depinde de tensiunea de accelerare, de diametrul fascicolului electronic şi de numărul atomic.

Limita de detecţie a metodei este $10^{-10} - 10^{-15}$g, precizia determinării ajungând până la ±1%.

1.5.3.2. Aparatura

Pentru producerea radiaţiei X caracteristice unui anumit element, trebuie ca tensiunea de accelerare să nu depăşească un potenţial critic de excitare. De exemplu: în cazul unei tensiuni de accelerare de 30 KV, poate fi excitată o radiaţie K_α suficient de intensă în atomi cu $Z < 40$.

Schema de principiu a unui microanalizor cu radiaţii X, utilizând metoda dispersivă după lungimea de undă, este prezentată în fig. 1.10.

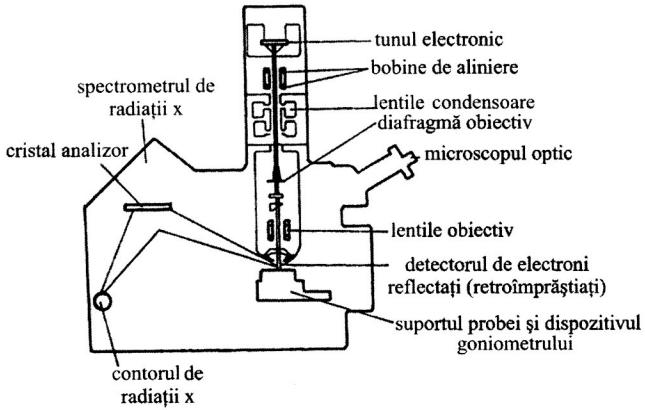


Figura 1.10. Microsonda electronică (metoda dispersivă după lungimea de undă)

Metoda dispersivă după λ este cea mai veche şi cea mai utilizată.
În această metodă, fascicolul de radiaţii X caracteristice emis de probă cade pe un cristal analizor care îl dispersează astfel încât numai fluxul de electroni cu o anumită λ selectată după legea lui Bragg ajung la detector.

Spectrometrul de radiaţii X

Spectrometrele sunt dotate cu o serie de cristale analizoare interşanjabile, cu parametrii de reţea diferiţi, ceea ce permite analiza unei game largi de λ a radiaţiilor X caracteristice emise de atomii probei (0,1-10 nm).

Cristalele analizoare sunt formate din aceleaşi materiale ca şi în cazul spectrometrului de fluorescenţă de raze X.

Camera probei

Probele se introduc într-o cameră vidată (10^{-5}mmHg) fiind fixate pe suporţi cu diametrul de 8-12 mm.

Dat fiind vidul înaintat, probele trebuie să fie în stare solidă (cele lichide se volatilizează). Suprafaţa probei trebuie să fie şlefuită (asperităţile au efecte perturbatoare asupra radiaţiei caracteristice).

Microscopul optic.

Acesta trebuie să aibă o bună putere de rezoluţie pentru stabilirea cu precizie a punctului pe care cade fascicolul.

Detectorul

Se utilizează două tipuri de detectori cu gaz: contori Geiger Müller şi contori proporţionali.

1.5.3.3. Posibilităţi analitice ale microsondei electronice

a) Stabilirea compoziţiei chimice a probei de analizat

Cea mai importantă problemă pe care o rezolvă microsondele electronice este cea a analizei razelor X caracteristice emise de probă ca urmare a impactului cu fascicolul de electroni incidenţi.

Aşa cum s-a arătat, această analiză se poate efectua prin metoda dispersiei după lungimea de undă sau prin metoda dispersiei după energie, utilizând spectrometre şi detectori potriviţi. Elementele cu $Z > 11$ se analizează de preferinţă prin metoda dispersiei după energie, iar cele cu $Z < 11$, prin metoda dispersiei după λ.

În **metoda dispersiei după E** detectorul recepţionează întregul spectru de raze X. Acesta este trecut apoi la un analizor care conţine mai multe canale, astfel calibrate, încât fiecare corespunde unui domeniu de energie.

În **metoda dispersiei după** λ identificarea poate fi realizată prin compararea fiecărei λ găsite cu valorile tabelate pentru fiecare element.

După identificarea elementelor prezente în probă, următoarea etapă este stabilirea distribuției constituenților din elementele identificate. Aceasta se realizează prin baleierea fascicolului de electroni incidenți pe suprafață și analizarea razelor X generate.

Semnalul amplificat de la sistemul detector, în metoda dispersiei după λ sau după E, este făcut să moduleze strălucirea unui tub catodic baleiat în sincronism cu fascicolul de electroni incidenți pe probă. Se obține astfel pe tubul catodic o imagine a variației emisiei de radiații X pe suprafață, care reflectă astfel microstructura probei în termeni de compoziție, hărți de elemente.

Următoarea etapă este analiza cantitativă a elementelor prezente.

b) Determinarea incluziunilor și a precipitatelor conținute în metale și aliaje
c)Determinarea compoziției fazelor pentru constituirea diagramelor de fază
d) Studiul zonelor de difuzie din aliaje
e) Studiul influenței interacțiilor între impurități și elemente de aliere
f) Analiza probelor în filme subțiri
g) Măsurarea potențialului electric al schemelor și circuitelor electronice.

1.5.3.4. Aplicații analitice la măsurarea noxelor

În vederea numărării, dimensionării (când dimensiunile sunt submicronice) și identificării diferitelor tipuri de pulberi fibroase (azbest, fibre minerale artificiale) sau nefibroase (pulberi organice naturale – lână, bumbac, iută, sisal, etc). Organizația Mondială a Sănătății și Asociația Internațională a Azbestului au propus metode standard, utilizând **microscopia electronică cu baleiaj.**

Pulberile sunt aspirate din aerul zonelor de muncă utilizând filtre policarbonate (tip *Nucleopore*) cu mărimea porilor de 0,4 μm, sau filtre celulozice (formate din acetați sau nitrați de celuloză) cu mărimea porilor de 0,8 μm, având diametrul de 13-25 mm. Debitul utilizat este de 1-2 L/min.

Durata de recoltare se stabilește în funcție de nivelul de poluare al sursei, astfel încât să se obțină o densitate a fibrelor pe filtru de 1-10 fibre/câmp examinat la o mărire de 5000 x.

În vederea examinării microscopice se utilizează fie întreg filtrul sau se decupează o porțiune din acesta și se montează pe un suport. Filtrul se acoperă cu un strat de carbon și / sau metal conducător (recomandabil Au) de câteva sute de Å grosime (recomandabil 250 Å) depus prin evaporare în vid.

2. METODE ALE SPECTROMETRIEI MOLECULARE

2.1. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ÎN UV- VIZ

2.1.1. PRINCIPII TEORETICE

Determinările de concentrații ale elementelor de dozat prin spectrometria de absorbție se efectuează cu precădere în domeniul Viz și UV, prin metode colorimetrice, fotocolorimetrice și spectrofotometrice.

Spectrele corespunzătoare dau informații asupra stării electronice a moleculelor.

Spectrele electronice cuprind domeniul de lungimi de undă dintre 800 – 100 nm, iar energiile necesare pentru excitarea electronică a moleculelor variază între 30 – 300 Kcal/mol.

Din punct de vedere practic, domeniul spectral al tranzițiilor electronice se împarte în 3 regiuni, conform tabelului 2.1.

Tabelul 2.1. ***Domeniul spectral al tranzițiilor electronice***

Domeniul spectral	λ, nm	E=hν, kcal/mol
Viz	800-400	36-71
UV apropiat	400-200	71-160
UV de vid	200-100	160-280

Pentru domeniul spectral vizibil se întrebuințează spectrofotometre cu partea optică confecționată din sticlă (prisme, lentile, cuve) sau cuarț.

Pentru UV apropiat se folosesc spectrofotometre cu partea optică confecționată numai din cuarț.

Culorile spectrului sunt prezentate în tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. ***Culorile domeniului vizibil***

Domeniul lungimilor de undă, nm	Culoarea	Culoarea complementară
617-780	Roșu	Verde-albastru
625-750	Roșu	Verde-albastru
597-617	Roșu-oranj	Albastru-verde
590-625	Oranj	Albastru-violet
587-597	Oranj	Verzui-albastru
580-587	Galben-oranj	Albastru
576-580	Galben	Albastru
575-590	Galben	Albastru
571-576	Verzui-galben	Violet
560-575	Verde-galben	Violet
559-571	Galben-verde	Purpuriu

Tabelul 2.(continuare)		
530-559	Galben-verde	Roşcat-purpuriu
500-560	Verde	Purpuriu
498-530	Verde	Roşu-purpuriu
493-498	Albastru deschis-verde	Roşu
490-500	Albastru	Roşu
487-493	Albastru-verde	Roşu oranj
482-487	Verzui-albastru	Portocaliu
480-490	Verde-albastru	Oranj
465-482	Albastru	Galben
450-480	Albastru-verde	Galben
400-465	Violet	Galben-verde
400-450	Violet	Galben-verde

Principiul spectrometriei de absorbţie moleculară (S.A.M.) este următorul: un fascicol luminos, emis de o sursă de radiaţii, traversează un strat absorbant omogen constituit din substanţa de analizat, conform schemei de tranziţii (fig. 2.1.):

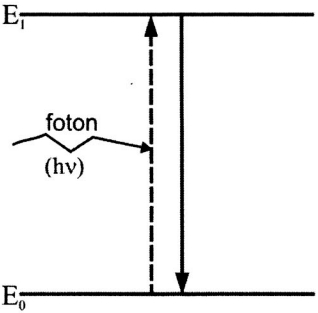


Figura 2.1. Schema de tranziţii în S.A.M

Se determină absorbţia luminii care este dependentă de concentraţia substanţei absorbante în conformitate cu legea de bază a S.A.M., legea Lambert – Beer, exprimată prin relaţia:

$$A = D = E = \lg\frac{I_0}{I} = -\lg T = \varepsilon\, c\, l \qquad (2.1.)$$

Transmitanța T, fiind:

$$T = \frac{I}{I_0} \; ; \; T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \qquad (2.2)$$

în care:

A – absorbanța;

D – densitatea optică;

E – extincția;

I_0 – intensitatea luminii incidente;

I – intensitatea luminii transmise;

T – transmitanța;

l – grosimea stratului absorbant, în cm;

c – concentrația soluției absorbante, în mol $\cdot L^{-1}$;

ε - absorbtivitatea molară (coeficient molar de absorbție sau de extincție).

ε este o constantă importantă și caracteristică a substanței absorbante. Din valoarea lui ε se poate determina sensibilitatea unei determinări.

Transmitanța poate lua valori între 0 și 1.

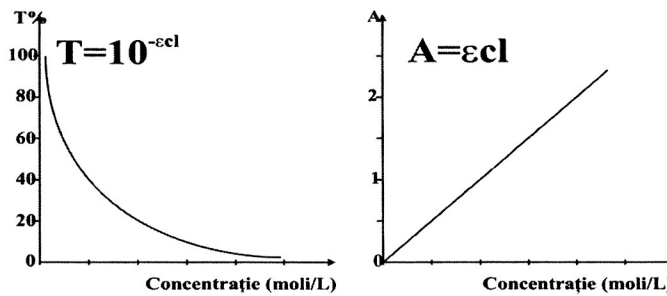
Absorbanța se definește logaritmic:

$$A = 2 - \lg T\% \qquad (2.3)$$

Relațiile dintre T% și A, T% și c și dintre A și c, sunt prezentate în fig. 2.2 (a, b și c).

a)

T%	100	90	75	50	25	10	1	0
A	0	0,045	0,124	0,301	0,602	1	2	∞



b) c)

Figura 2.2. Relația între T% și A(a), T% și c(b), precum și între A și c (c)

Legea Lambert – Beer este valabilă în întreg domeniu spectral pentru orice λ, pentru orice mediu omogen, în care scăderea intensității se datorează numai absorbției, indiferent dacă mediul absorbant este gaz, lichid, soluție sau solid.

Din relația (2.1) se observă că între A și c există o relație simplă de directă proporționalitate.

Pentru aceeași substanță absorbantă, într-un anumit domeniu de concentrație ($c < 10^{-2}$ moli/L) și în aceeași cuvă, ε și l fiind constante:

$$A = k \cdot c \qquad (2.4)$$

unde k = constantă de proporționalitate: $k = \varepsilon \cdot l$.

Această relație stă la baza determinărilor analitice cantitative ale concentrației substanței absorbante cu ajutorul ***curbei de etalonare.***

În practica analitică se întâlnesc două cazuri generale:

a) substanța este colorată (absoarbe în vizibil), sau incoloră (absoarbe în UV) având spectrul specific cu intensități corespunzătoare pentru determinările analitice;

b) substanța este slab colorată sau incoloră având un spectru necorespunzător pentru determinări analitice.

În acest caz, substanța se transformă într-o combinație cu proprietăți optice dorite pentru determinări cantitative, de cele mai multe ori, printr-o reacție de culoare.

Se preferă determinări analitice în domeniul vizibil, deoarece aparatura necesară este mult mai ieftină și fiecare laborator dispune de cel puțin un asemenea aparat.

În cazul reacțiilor de culoare se poate dirija ***selectivitatea*** în sensul dorit, prin alegerea reactanților și a mediului de reacție.

Pentru o informare generală asupra proprietăților optice ale unei substanțe este necesară cunoașterea spectrului într-un domeniu cât mai larg (UV, Viz și IR).

Soluțiile colorate prezintă un spectru de absorbție în domeniul Viz și UV.

Practic se lucrează în domeniul de concentrați de $10^{-2} – 10^{-4}$ moli/L.

Soluțiile incolore au spectrul de absorbție numai în domeniul UV apropiat, respectiv IR.

Intensitatea benzilor de absorbție în UV este, în general, mai mare decât în Viz, din punct de vedere analitic prezentând o sensibilitate mai mare. În acest caz, se utilizează domeniul de concentrații de $10^{-4} – 10^{-5}$ moli/L.

În ***metodele colorimetrice*** cu comparare vizuală directă se lucrează într-un domeniu spectral larg, de obicei în lumină albă.

Se compară vizual intensitatea culorii a două soluții de concentrații diferite ale aceleiași substanțe colorate:

- una din soluții este soluția de analizat, a cărei concentrație este necunoscută, c_x;
- cealaltă este o soluție etalon de concentrație cunoscută, c_e.

Variind grosimea straturilor absorbante, l_x și l_e, intensitatea culorii celor două soluții, respectiv absorbanțele (A_x și A_e) se egalează.

Conform legii lui Lambert – Beer rezultă:

$$c_x l_x = c_e l_e; \qquad c_x = c_e \frac{l_e}{l_x} \tag{2.5}$$

În metodele colorimetrice obiective cu înregistrare instrumentală, egalizarea celor două câmpuri optice se face cu aparate numite fotometre care sunt dotate cu filtre de absorbție a luminii, lăsând să treacă o bandă îngustă de lungimi de undă (30 – 40 nm).

Măsurătorile fotometrice se execută într-un domeniu spectral limitat:

– filtrul albastru de la 22000cm^{-1} la 21000cm^{-1};
– filtrul verde de la 21000cm^{-1} la 18000cm^{-1};
– filtrul roșu de la 14000cm^{-1} la 13000cm^{-1}.

În ***metodele spectrofotometrice*** se măsoară valoarea absolută a absorbției optice, folosind aparate numite spectrofotometre, dotate cu monocromator cu prismă sau cu rețea de difracție, care separă, dintr-un domeniu spectral mai larg, o bandă îngustă, respectiv radiația cu lungimea de undă dorită, corespunzătoare absorbției optice maxime a substanței analizate.

Măsurătorile spectrofotometrice se efectuează în lumină monocromatică, comparând intensitatea radiației selectate de monocromator la trecerea ei prin soluția de analizat și prin proba de referință (solvent pur sau proba martor conținând toți reactivii indicați în metodă, fără componentul de dozat).

2.1.2. PRINCIPIUL MĂSURĂTORILOR ȘI CONSTRUCȚIA APARATURII UTILIZATE

Precizia determinărilor, domeniile de aplicare ca și construcția aparaturii întrebuințate depind de principiul de măsurare a absorbanței.

Cele mai importante metode sunt următoarele:

a) Metoda deviației. Se așează în calea fascicolului luminos cuva cu proba de analizat, apoi cuva cu solventul. Fotocurentul transmis de detector este indicat direct de instrumentul de măsură.

Condițiile obținerii unor rezultate exacte sunt:

- intensitatea I_0 și compoziția spectrală a radiației incidente să fie egale în cazul ambelor determinări;
- să existe proporționalitate bine definită și constantă între fotocurent și fluxul luminos, să fie deci valabilă egalitatea:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{i_0}{i};\ A = \lg\frac{i_0}{i} = \varepsilon c l \qquad (2.6)$$

unde i_0 – intensitatea fotocurentului incident;
i – intensitatea fotocurentului transmis;

Tehnica măsurărilor este simplă, dar condițiile amintite se realizează foarte greu. Aparatele care funcționează pe acest principiu sunt cu un singur detector sau cu două detectoare.

b) Metoda compensației este mai precisă. Fotocurentul produs de fascicolul incident, I_0, respectiv transmis, I, este compensat pe cale electrică, galvanometrul servind ca instrument de zero.

c) Metoda substituției este un procedeu cu compensare pe cale optică. Absorbanța soluției se determină cu ajutorul unui dispozitiv care slăbește, în măsură cunoscută, intensitatea fascicolului luminos ce trece prin solvent, până când ea devine egală cu intensitatea transmisă prin soluție. Receptorul (detectorul) semnalizează egalitatea intensităților. Sistemele mai stabile care stau la baza măsurătorilor fotometrice uzuale sunt cele cu doi detectori și două fascicole luminoase (două canale).

d) Metoda pulsației. Fascicolul luminos, dirijat de o oglindă rotativă, trece alternativ prin cuva cu soluția de cercetat, respectiv prin cea martor. Raportul fotocurenților este înregistrat direct. Procedeul constituie principiul de bază al construcției aparatelor cu înregistrare automată.

Schema bloc a unui aparat de absorbție în domeniul UV- Viz este prezentată în fig. 2.3.

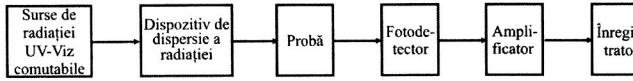


Figura 2.3. Părțile componente ale unui spectrometru UV- Viz

O sursă de radiații emite toate frecvențele din domeniul spectral respectiv; cu ajutorul unui sistem dispersiv și anume filtru, prismă optică sau rețea de difracție (ultimele două, componente ale monocromatorului) se distinge între diferitele frecvențe emise de sursa de radiații.

Proba absoarbe o parte a radiației incidente, iar radiația transmisă este transformată în semnal electric cu ajutorul unui detector, apoi este amplificată și înregistrată.

Sursele de radiații. Sursele de radiații trebuie să îndeplinească două condiții:

– să emită toate frecvențele din domeniul spectral unde se măsoară absorbția optică;

– intensitatea luminii emise trebuie să fie constantă în timp.

Lămpile de descărcare în hidrogen sau deuteriu sunt folosite în domeniul UV. Aceste lămpi funcționează la presiune joasă (0,2 – 5 torr) și voltaj scăzut (~ 40V). Utilizarea deuteriului în locul hidrogenului duce la o creștere a strălucirii de 3-5 ori.

Pentru domeniul Viz se folosesc lămpi cu filament incandescent. Un filament de tungsten este încălzit la incandescență cu ajutorul unui curent electric. Filamentul este închis ermetic într-un balon de sticlă vidat sau umplut cu gaz inert.

O categorie specială de lămpi sunt cele cu tungsten-halogen care conțin o mică cantitate de iod adăugată gazului de umplere. Fereastra este confecționată din cuarț pentru a rezista la temperatura înaltă de operare a lămpii (3500K). Iodul se combină cu tungstenul sublimat aflat pe pereții balonului. Gazul de WI_2 rezultat migrează înapoi la filamentul fierbinte unde se descompune, iar tungstenul este redepozitat. Aceste lămpi își mențin peste 90% din fluxul luminos inițial pe tot parcursul duratei de funcționare. Pentru aparatele cu un singur fascicol este necesar ca lampa să fie alimentată cu un curent stabilizat, îndepărtând astfel fluctuațiile de intensitate luminoasă.

Dispozitivele de dispersie a radiațiilor. Pentru descompunerea fascicolului de radiații în radiații monocromatice se folosesc fie filtre, fie monocromatoare.

Filtrele au o eficiență de separare de 50-80%. Aparatele ce utilizează filtre pentru dispersie se numesc *fotometre.*

Filtrele sunt confecționate din diverse materiale: sticlă, lichide (soluții), gelatină, mase plastice.

Cele mai utilizate în colorimetrie sunt *filtrele de sticlă.* La aceste filtre, lungimile de undă scurte sunt împrăștiate de cristalele existente în masa sticlei, iar apoi absorbite, în timp ce lungimile de undă mari sunt neafectate.

Monocromatorul descompune lumina în radiații monocromatice fie pe baza variației indicelui de refracție (n), cu lungimea de undă (λ), fie pe baza fenomenului de difracție.

Un monocromator constă din următoarele părți componente:

– o fantă de intrare F (care furnizează o imagine optică îngustă a sursei de radiație);

– lentilă colimator L_1;

– elementul dispersiv propriu-zis D (o prismă sau rețea de difracție pentru descompunerea radiației incidente);

– lentilă de focalizare L_2;

– fantă de ieșire F_2 (care izolează radiația spectrală dorită prin blocarea radiațiilor dispersate, exceptând radiația dată de elementul de rezoluție).

Detectorul. Pentru domeniul vizibil poate fi o celulă fotovoltaică, o celulă fotoelectrică, respectiv un fotomultiplicator (detectorii fotoelectrici transformă fluxul luminos în fotocurent), iar pentru domeniul UV se folosesc tuburi fotoemisive (sunt formate din plăci metalice acoperite cu un strat de oxid de Ag și de Cs sau oxid de Ag și K).

Amplificatorul. Amplificatoarele electronice de mare performanță sunt utilizate pentru amplificarea impulsurilor electrice cu amplitudini foarte mici ($\sim 10^{-9}$ V) provenite de la detector.

Aparatele utilizate în spectrometria de absorbție UV- Viz pot fi:

a) cu un singur fascicol sau de tip monofascicol (pentru măsurarea absorbanței probei se efectuează două măsurători: fără substanța de analizat și după introducerea acesteia în calea fascicolului luminos);

b) cu dublu fascicol (în calea unuia dintre fascicole se introduce proba de analizat, iar în calea celui de al doilea fascicol, proba de referință).

În prezent, se acceptă pentru diferitele aparate de absorbție optică, următoarele denumiri:

– **fotometru** – aparat ce furnizează raportul sau o funcție a raportului puterii radiante a două fascicole electromagnetice;

– **spectrometru** – aparat cu o fantă de intrare, un dispozitiv de dispersie și una sau mai multe fante de ieșire, cu ajutorul căruia se fac măsurători la lungimi de undă selectate într-un anumit domeniu spectral (cantitatea detectată este în funcție de puterea radiantă);

– **spectrofotometru** – un spectrometru cu echipament adecvat ce furnizează raportul sau o funcție a raportului puterii radiante a două fascicole în funcție de lungimea de undă spectrală. Aceste două fascicole pot fi separate în timp, spațiu sau și în timp și în spațiu.

Aparatele moderne sunt prevăzute cu o serie de dispozitive: dispozitiv pentru microanaliză, dispozitiv pentru analiză în flux continuu (pentru analiza substanțelor care apar și dispar în timpul unei reacții chimice), dispozitiv de reflexie totală atenuată (pentru obținerea spectrelor straturilor subțiri de pe

suprafața unei probe), dispozitiv cu reflexie multiplă (pentru analiza probelor solide).

Interferențe în S.A.M. în UV- Viz

Pot apărea o serie de interferențe ce conduc la erori în analiză. Unele din cauzele acestor interferențe sunt următoarele:

– *suprapunerea benzilor:* în unele cazuri banda corespunzătoare compusului de analizat este eclipsată prin suprapunerea benzii altui compus al probei. Acest tip de interferență se poate elimina folosind spectrometria derivativă. În acest caz se folosește derivata de ordinul I sau de ordin superior a spectrului compusului de analizat;

– *prezența unor impurități absorbante* la lungimea de undă a compusului de determinat. În acest caz, fie se utilizează alte lungimi de undă decât acelea la care absorb impuritățile, fie se realizează o separare prealabilă a acestora prin diverse procedee (separare cromatografică, separare bazată pe diferența de solubilitate, transformare în complecși ce nu absorb la lungimea de undă aleasă etc.). În acest caz, de foarte mare importanță este puritatea solventului.

– *prezența substanțelor fluorescente în soluția probei.* O substanță fluorescentă care absoarbe o radiație monocromatică reemite alte radiații monocromatice, în general cu lungimi de undă mai mari. De aceea, pe lângă radiația monocromatică care a străbătut proba, ajung la detector radiații cu alte lungimi de undă.

Ca urmare, intensitatea radiației transmise va fi crescută față de cea reală. Aceste erori sunt practic eliminate când compartimentul cuvei se află situat înaintea fantei de intrare a monocromatorului. În acest caz, radiația fluorescentă fiind emisă în toate direcțiile, iar fascicolul transmis de monocromator fiind dirijat, radiația fluorescentă va constitui numai un procent scăzut din fascicolul ce ajunge la detector.

– *producerea unor fenomene de solvatare*, în special *hidroliză*, lente sau rapide conduce la obținerea unor rezultate nereproductibile;

– *producerea unor asocieri moleculare*, mai ales în cazul folosirii unor solvenți polari poate provoca modificări ale formei curbelor de absorbție (și implicit ale intensității radiației absorbite de probă). De aceea, în cataloagele de spectre electronice se indică întotdeauna solventul folosit. Un exemplu privind apariția asocierilor moleculare îl constituie soluțiile de coloranți, la care, odată cu creșterea concentrației apar de obicei dimeri;

– *apariția unor fenomene de oxidare*, care au loc în prezența oxigenului din soluție, duce la modificarea în timp a intensității radiației absorbite de probă;

– *nereproductibilități ale valorilor concentrațiilor* determinate prin spectrofotometria UV- Viz pot apărea datorită variației diferiților factori care influențează spectrul de absorbție al compusului de analizat, ca: pH-ul soluției sau temperatura.

2.1.3. APLICAȚII ANALITICE

Aplicarea oricăror metode fotometrice impune stabilirea prealabilă a domeniului de validitate a legii Lambert-Beer, trasând o curbă de etalonare A=f(c) pentru lungimea de undă monocromatică stabilită din curba de absorbție a substanței în funcție de lungimea de undă (A=f(λ)).

Dacă substanța respectă legea Lambert-Beer, curba absorbție-concentrație este o dreaptă, a cărei liniaritate determină domeniul de aplicabilitate a legii Lambert-Beer.

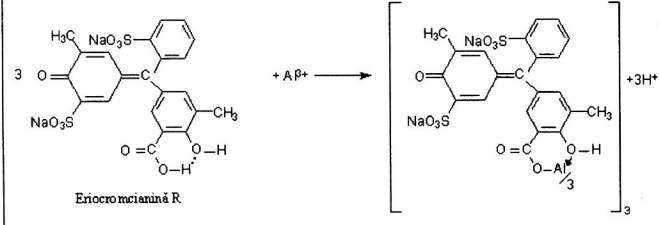
Cu ajutorul curbei de etalonare se determină concentrația probei de analizat.

În continuare, sunt prezentate câteva exemple de determinări spectrofotometrice a unor elemente de aliere din fonte, oțeluri și aliaje neferoase.

A) Determinarea spectrometrică a elementelor de aliere din fonte și oțeluri

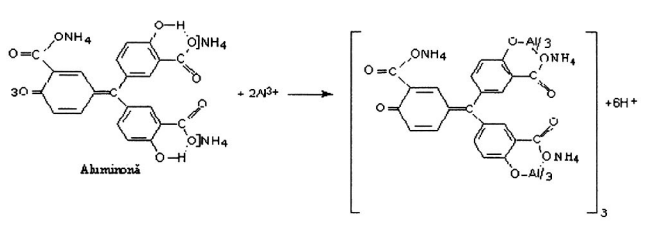
1. Determinarea conținutului de aluminiu

a) cu eriocromcianină R	Proba de fontă sau de oțel se dizolvă în H_2SO_4 (d=1,84), când aluminiul prezent în aliaj sub formă de azotură (AlN), oxid (Al_2O_3) sau aluminiu metalic, trece sub formă de $Al_2(SO_4)_3$. Reziduul insolubil se topește cu $Na_2S_2O_7$ (pirosulfat de sodiu). Se precipită apoi cu NaOH și se separă prin filtrare elementele care deranjează, în soluția, lipsită de elementele interferente, se adaugă soluție tampon de CH_3COONH_4 și CH_3COOH, rezultând pH-ul 6, când aluminiul reacționează cu eriocromcianină R și formează un complex de culoare roșie, a cărei absorbanță se măsoară la λ=530nm.



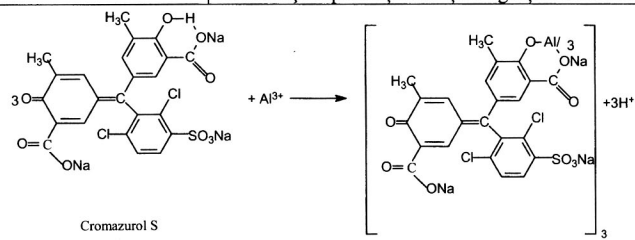
Formarea complexului de Al^{3+} cu eriocromcianină R

b.cu aluminonă.	Aluminona, sarea de amoniu a acidului aurin-3,3',3"-tricarboxilic, reacţionează cu Al^{3+} şi formează un complex colorat care se fotometrează la λ=520 nm. Proba de oţel sau de fontă dezagregată prin tratare cu HF şi H_2SO_4 conţine în final $Al_2(SO_4)_3$. Dacă este prezent Fe^{3+}, acesta se îndepărtează fie prin extracţie cu $CHCl_3$ şi cupferonă în mediu acid, fie prin electroliză pe un catod de Hg. Se aduce la semn în balon cotat de 100 cm^3. O cotă parte din această soluţie se trece într-un balon cotat de 25 cm^3 şi se adaugă 10 cm^3 soluţie de aluminonă. Soluţia de aluminonă se prepară în modul următor: într-un balon cotat de 1000 cm^3 se introduc 53,5 g NH_4Cl, 77,1 g NH_4OOCCH_3, 800 cm^3 apă, se agită, se adaugă 0,08 g aluminonă şi 1 g de gelatină dizolvată în prealabil în apă, se aduce pH-ul la valoarea 5,0 ± 0,1 cu HCl (prin măsurare cu pH-metrul) şi apoi 25 cm^3 se completează cu apă distilată la 1000 cm^3. Balonul cu proba se pune într-o baie de apă la fierbere. După 10 minute se răceşte şi se citeşte absorbanţa soluţiei la 250 nm faţă de proba martor. Cationii metalelor alcalino-pământoase şi cei de magneziu se maschează cu tartrat sub formă de complecşi stabili, deoarece altfel perturbă determinarea. Mulţi alţi ioni interferă.



Formarea complexului de Al^{3+} cu aluminonă

c. cu cromazurol	Cromazurolul S, (sarea de sodiu a acidului 3"-sulfo-2", 6"-dicloro-3,3'-dimetil-4-hidroxifuxon-5, 5'-dicarboxilic) reacționează cu Al^{3+} și formează un complex violet . Pentru determinare se procedează astfel: la soluția slab acidă, conținând ioni de Al^{3+} pusă într-un balon cotat de 25cm^3 se adaugă 1cm^3 acid ascorbic 1% și 5cm^3 soluție tampon de pH=4,6 (283g CH_3COONa + 3H_2O + 500 cm^3 apă + 102 cm^3 acid acetic glacial, totul adus la 1000 cm^3 soluție). Se adaugă 1cm^3 $Na_2S_2O_3$ soluție 2% și 2cm^3 soluție 0,165% cromazurol S în apă. Se aduce cu apă distilată la semn și se citește absorbanța la λ=567,5 nm față de proba martor. Interferă cationii de Be, Cu, Fe, Ti, Zr, Th. Pentru mascarea cuprului se folosește $Na_2S_2O_3$, iar molibdenul și alți cationi se maschează ca fosfați, cu anionul PO_4^{3-}. Rămân cationii de Be^{2+} și Zr^{4+} care interferă și în prezența diferiților agenți de mascare.

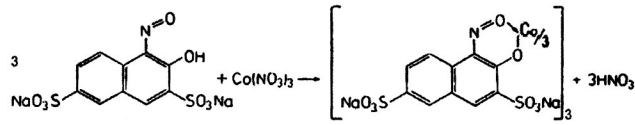


Cromazurol S

Formarea complexului de Al^{3+} cu cromazurol S

2. Determinarea conținutului de cobalt

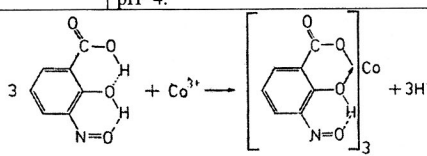
a. cu sarea nitrozo R(sarea disodică a acidului 1-nitrozo-2-naftol-3,6-disulfonic).	Proba de analizat se dizolvă în amestec de acizi (H_aSO_4 + H_sPO_4) și se oxidează cu HNO_3. Cobaltul trece sub formă de Co^{3+} care reacționează cu sarea nitrozo R la pH=3,5 și formează un comple de culoare roșie care se fotometrează la λ=530 nm. Complecșii colorați de nichel și cupru cu acest reactiv sunt puțin stabili și se descompun prin fierbere cu o cantitate bine determinată de HNO_3.



Sare nitrozo R

4. Formarea complexului de Co^{3+} cu sarea nitrozo R

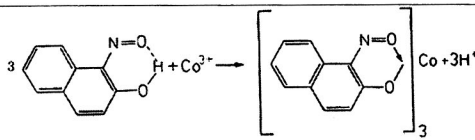
b.cu acidul 3-nitrozosalicilic	Cobaltul poate fi determinat concomitent cu nichelul în felul următor: 5–10 cm^3 soluție de Co^{2+} și Ni^{2+} se introduc într-o pâlnie de separare. Se adaugă soluție tampon de acid acetic-acetat până la pH = 5,6–6,0 și 5 cm^3 soluție reactiv 0,1% în eter de petrol. Are loc reacția între acidul 3-nitrozosalicilic și Co^{3+} cu formarea complexului colorat. Se agită 3 minute, se lasă fazele să se separe și se trece faza apoasă, ce conține Ni^{2+}, într-un balon cotat. Se spală faza organică cu puțină soluție tampon, care se trece în același balon. Soluția se aduce la semn cu apă și se măsoară absorbanța soluției la λ=520 nm față de apă. Se determină nichelul, comparativ cu o soluție etalon. O parte din faza organică, ce conține cobalt se trece într-o cuvă și se măsoară absorbanța la λ=520 nm. Ionii Fe^{2+} și Cu^{2+} interferă. Pentru a se înlătura interferența Fe^{2+}, acesta se oxidează la Fe^{3+}. Ionul Cu^{2+} poate fi dozat ca și ionul Ni^{2+}, dar la pH=4.



Acidul 3-nitrozosalicilic

5. Formarea complexului de Co^{3+} cu acidul 3-nitrozosalicilic

c. cu 1-nitrozo-2-naftol.	Se face extracția compusului de cobalt cu 1-nitrozo-2-naftol în soluție de tartrat de Na la pH=4–5 în $CHCl_3$.Se citește absorbanța soluției ce conține complexul la λ=317 nm.

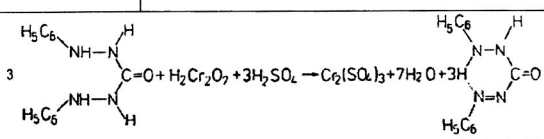


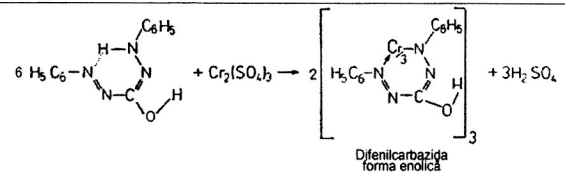
1-Nitrozo-2-naftol

Formarea complexului de Co^{3+} cu 1-nitrozo-2-naftol

3. Determinarea conținutului de crom

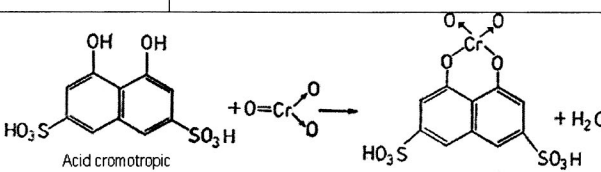
a. cu difenilcarbazidă	La dizolvarea fontei sau oțelului într-un amestec de acizi (H_2S0_4+HNO_3), cromul trece sub formă de Cr^{3+}: $3Cr_2C_2 + 9H_2SO_4 + 14HN0_3 = 3Cr_2(S0_4)_3 + 6CO_2 + 14NO + 18H_20$ Cr^{3+} obținut se oxidează la Cr^{6+} cu $KMnO_4$, se îndepărtează apoi excesul de oxidant. Soluția se aduce apoi la pH = 7 cu NaOH și se mai adaugă încă 5cm^3 soluție saturată de NaOH. Se fierbe apoi cu o soluție Na_2O_2, se filtrează cantitativ fierul prezent, se acidulează cu 2 cm^3 H_2SO_4 20%, se fierbe câteva minute, apoi se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 cm^3. După răcire, se adaugă 0,4 cm^3 difenilcarbazidă 1% în acetonă și se completează soluția la semn cu apă. Se citește absorbanța la λ=545 sau 546 nm, față de proba martor. Ionii de Cr^{6+} oxidează difenilcarbazida și se formează un complex solubil, colorat în violet cu structura:





Formarea complexului de Cr^{3+} cu difenilcarbazida

b. cu acid cromotropic (acidul 1,8-dihidroxi-naftalin-3,6-disulfonic).	Acidul cromotropic reacționează cu Cr (IV) formând un complex cu un maximum de absorbție la λ=480 nm și altul la 536 nm. Pentru determinare, la 5cm^3 din soluția care conține crom, adusă la balon cotat de 100 cm^3 (după dezagregarea probei indicată la metoda cu difenilcarbazidă) se adaugă 1 cm^3 H_3PO_4 85% și 1 cm^3 reactiv (care conține 250cm^3 acid cromotropic în 25 cm^3 apă + 0,7 cm^3 NaOH 2N). Se aduce volumul la 10 cm^3 cu H_2SO_4 concentrat și se citește absorbanța soluției la λ=536 nm față de proba martor.

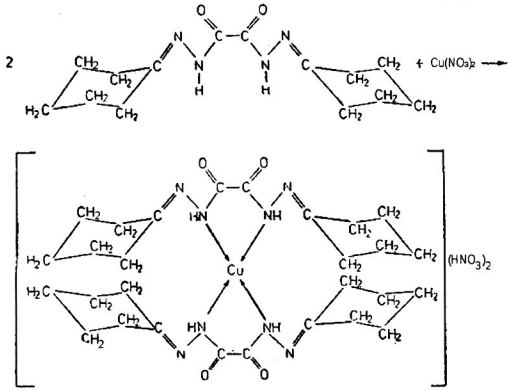


Reacția dintre crom (IV) și acidul cromotropic

3. Determinarea conținutului de cupru

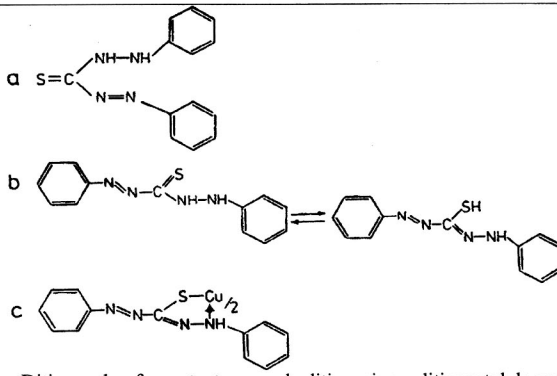
a. cu cuprizona (bis-ciclohexanon-oxaldihidrazona)	Proba de oțel sau de fontă se dizolvă în amestec de acizi ($HCl+HNO_3$), cuprul reacționând astfel: $3Cu+8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$ Soluția obținută se tratează cu NH_4OH, când cationii prezenți se separă ca hidroxizi $M(OH)_n$ unde: $M=Fe^{2+}$,

	Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+} ş.a. iar n=2 sau 3. Soluţia obţinută după filtrare, conţinând $Cu(NO_3)_2$, se aduce la pH=8 şi se tratează cu bis-ciclohexanonoxaldihidrazonă (cuprizonă). Se formează un complex stabil, albastru, care se fotometrează la λ=600 nm.



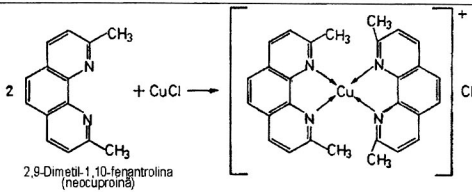
9. Formarea complexului de Cu^{2+} cu cuprizona

b. cu ditizonă (difeniltiocarbazonă)	Din proba dezagregată după metoda cu cuprizona (după separarea cationilor care deranjează, prin precipitare cu NH_4OH), adusă la balon cotat de 100 cm^3 se ia o cotă parte şi se introduce într-o pâlnie de separare. Se adaugă HCl până la o concentraţie de 0,1N HCl. Se adaugă apoi 5cm^3 de soluţie 0,001% ditizonă în CCl_4 şi se agită două minute. După separarea fazelor, se determină absorbanţa fazei organice la λ=525 nm. Se poate lucra la pH=3–4. Interferă numeroşi ioni. Ditozona (difeniltiocarbazona) poate exista în două forme tautomere. Studiile prin metode fizice ale ditizonaţilor precum şi calculul energetic asupra acestor compuşi arată că structura posibilă a ditizonatului de Cu(II) este (c).

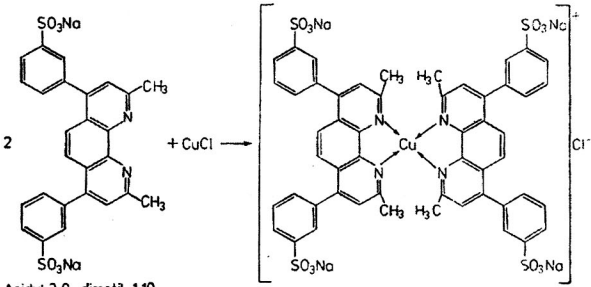


a – Ditizona; b – forme tautomere ale ditizonei; c – ditizonatul de cupru

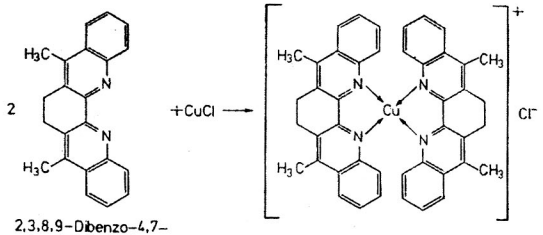
c. cu derivaţi ai o-fenantrolinei	Derivaţii o-fenantrolinei formează o clasă de reactivi mult utilizaţi la determinarea Cu^{2+}, după reducerea la Cu^{+}. Dintre aceştia se menţionează: 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (neocuproina). Un alt derivat al fenantrolinei, acidul 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin-4,7-di-(3' benzensulfonic) (batocuproina) formează de asemenea un complex colorat. Un alt reactiv folosit în determinarea cuprului este 2, 3, 8, 9-dibenzo-4,7-dimetil-5,6-dihidro-1,10-fenantrolina (cuprotest). Modul de lucru pentru batocuproină şi neocuproină este următorul: se introduce soluţia care conţine Cu(II) într-o pâlnie de separare, se adaugă câteva cristale de $OH\text{-}NH_3]^+Cl^-$ (clorură de hidroxil-amoniu), se aduce la pH-ul aproximativ 5 cu soluţie tampon $CH_3COOH–CH_3COONa$, se adaugă 1 cm^3 soluţie 0,1% reactiv în etanol şi se adaugă 5 cm^3 alcool n-hexilic sau 5 cm^3 $CHCl_3$. Se măsoară absorbanţa fazei organice la λ=479nm. Pentru sarea de sodiu a acidului batocuproinsulfonic se procedează astfel: se adaugă soluţia de Cu(II) într-un balon cotat, la care se pun apoi câteva cristale de clorură de hidroxilamoniu. Se aduce la pH aproximativ 5 şi se adaugă 2 cm^3 soluţie reactiv 0,1% în apă. Soluţia se completează până la semn în balon cotat şi se măsoară absorbanţa la λ=480 nm.



11. Formarea complexului de Cu^{2+} cu neocuproină



12. Formarea complexului de Cu^{+} cu batocuproină



13. Formarea complexului de Cu^{+} cu cuprotest

d. cu NH_4OH	Ionii de Cu^{2+} formează cu NH_4OH un cation complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ colorat în albastru, care se colorimetrează. Se dezagregă 2g şpan de oţel sau fontă cu 32 cm^3 HNO_3 (1:1), dacă conţinutul în cupru este până la 0,4%. Se fierbe până la dizolvarea totală şi în continuare pentru eliminarea oxizilor de azot. Se adaugă soluţia de $KMnO_4$ 0,1N în picături până ce apare un precipitat brun de bioxid de mangan hidratat ($MnO_2 . nH_20$). Ionii Fe^{2+} s-au oxidat la Fe^{3+}. Se lasă să fiarbă în continuare câteva minute, se răceşte, apoi se adaugă 32 cm^3 NH_4OH, agitând după fiecare adaus. După răcire, se mai adaugă 12 cm^3 NH_4OH şi soluţia se aduce la semn cu apă, într-un balon cotat de 100 cm^3. După omogenizare, se filtrează hidroxizii $M(OH)_3$ unde: $M=Fe^{3+}$; Cr^{3+}; Al^{+3}, printr-un filtru des şi uscat. Soluţia albastră se fotometrează la λ=570 nm, faţă de apă ca martor. Pentru cantităţi mal mari de 0,4% Cu, se micşorează cantitatea cântărită. Cobaltul şi nichelul formează complecşi cu NH_4OH, care nu deranjează sensibil determinarea, dacă nichelul este sub 1%, iar cobaltul sub 0,25%. Pentru conţinuturi mai mari se aplică următoarele corecţii: pentru fiecare procent de nichel se scade din valoarea cuprului determinat 0,092%, iar pentru fiecare procent de cobalt se scade 0,029%.

4. Determinarea conţinutului de fosfor

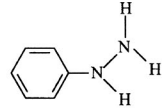
a. cu albastrul de molibden	Prin dizolvarea acid-oxidantă a probei, fosforul trece în soluţie sub formă de acid fosforic: $3Fe_3P + 41HNO_3 = 9Fe(NO_3)_3 + 3H_3PO_4 + 14NO + 16H_2O$ Acidul fosforic astfel format reacţionează cu molibdatul de amoniu şi formează 12-fosfomolibdatul de amoniu: $H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 =$ $= (NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}].2H_2O + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$ Fosfomolibdatul de amoniu în prezenţă de Fe^{2+} (redus cu pirosulfit de sodiu) şi de Bi^{3+}, se reduce cu acid ascorbic la complexul albastru, a cărei intensitate de coloraţie se măsoară la λ=725 nm.

b. cu vanadomolibdat	Ionul fosfat reacţionează cu vanadomolibdatul şi formează un complex galben care are absorbţia maximă la λ=315 nm. Se preferă ca măsurătorile să se înregistreze în intervalul 420–470 nm. Condiţiile optime pentru determinare sunt: HNO_3 0,2–1,6 N, respectiv HCl 0,021–0,071 N. Dintre elementele care dau interferenţe se menţionează: Si, Ti, Zr, Cr, As.

5. Determinarea conţinutului de molibden

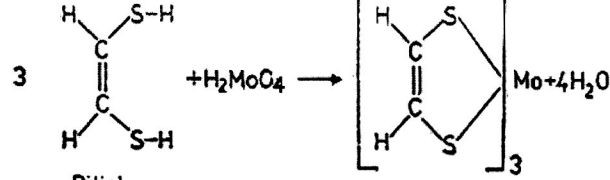
a. cu KSCN	Prin dizolvarea probei în amestec de acizi (H_3PO_4+$HClO_4$) molibdenul din carburi simple sau complexe (MoC; MoC_2; MoC_3) formează acidul molibdenic: $Mo+2HNO_3 = H_2MoO_4 + 2NO$ Acidul molibdenic este redus apoi de $SnCl_2$ la Mo(V), care reacţionează cu KSCN, rezultând un complex colorat în roşu: $2H_2MoO_4 + SnCl_2 + 10KSCN + 3H_2SO_4 + 2HCl \rightarrow 2[MoO(SCN)_5]K_2 + SnCl_4 + 3K_2SO_4 + 6H_2O$ Concomitent se reduce şi Fe^{3+} şi Fe^{2+} care nu deranjează, iar influenţa Cr^{3+} se elimină prin fotometrare faţă de proba martor. W(VI) nu interferă dacă se adaugă acid citric. Se colorimetrează la λ=475 nm.
b. *cu fenilhidrazină*	Fenilhidrazina, permite determinarea Mo(VI) astfel: din proba dezagregată după metoda indicată cu KSCN şi adusă la balon cotat de 250 cm^3, se ia o cotă parte, în funcţie de cantitatea de molibden din probă şi se introduce într-un balon cotat de 25 cm^3. Se adaugă apoi o picătură de soluţie 20% metabisulfit de sodiu ($Na_2S_2O_5$), 0,1 cm^3 soluţie de acid oxalic 10%, 5 cm^3 acid acetic glacial şi 1 cm^3 reactiv, preparat din 20 cm^3 fenilhidrazină diluată cu 80 cm^3 alcool pur. Se mai adaugă 2 cm^3 CH_3COONa 5%. Totul se agită şi se încălzeşte 5 minute pe o baie de apă la fierbere. Balonul se răceşte şi conţinutul se aduce la semn apoi se citeşte absorbanţa la λ=515 nm faţă de proba martor. Metoda este aplicabilă şi feroaliajelor de molibden.

b. *cu fenilhidrazină*	Determinarea se poate efectua lucrând în pâlnie de separare în care complexul format se extrage cu 5 cm^3 alcool izoamilic. Se măsoară absorbanţa soluţiei la λ=515 nm; W(VI) nu interferă.



Fenilhidrazină

c. cu ditiol	Ditiolul reacţionează cu Mo(VI) permiţând determinarea lui în prezenţă de Ti, V şi W. Din soluţia dezagregată după metoda cu KSCN şi adusă în balon cotat la 250cm^3 se ia o cotă parte şi se introduce într-o pâlnie de separare la care se adaugă H_2SO_4. Se adaugă apoi 5 cm^3 soluţie ditiol (1g ditiol în 300 cm^3 soluţie NaOH 1% şi o picătură acid tioglicolic ca reducător). Se agită şi se adaugă 5,0 cm^3 acetat de amil sau eter de petrol, apoi se extrage complexul format după 3 minute. După separarea straturilor se citeşte absorbanţa fazei organice la λ=680nm faţă de proba martor. Complexul de W se extrage la pH = 2 şi poate fi determinat spectrofotometric. Celelalte elemente nu se extrag, deci nu deranjează determinările.

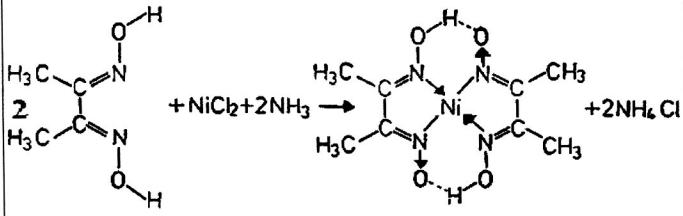


Ditiol Formarea complexului de Mo(VI) cu ditiol

6. Determinarea conţinutului de nichel

a. cu dimetilglioximă	Dizolvarea probelor de oţel sau de fontă care conţin nichel se face în HCl+HNO_3. Se complexează Fe^{3+} cu citrat de amoniu. Nichelul reacţionează cu dimetilglioxima în mediu

a. cu dimetilglioximă	amoniacal în prezența unui agent de oxidare și formează un complex colorat în roșu. Dintre agenții de oxidare care pot fi utilizați se menționează: soluție de bromură-bromat, brom, persulfat, hipoclorit, periodat. Colorimetrarea se face la λ = 440 nm față de o probă martor. Interferă numeroase elemente.



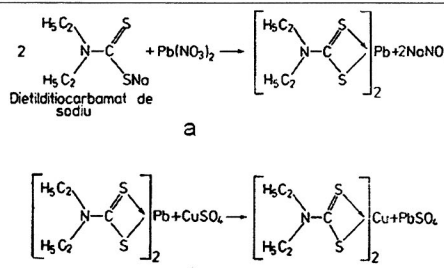
Dimetilglioximă

Formarea complexului de Ni^{2+} cu dimetilglioxima

B) Determinarea spectrofotometrică a elementelor de aliere din aliaje neferoase

1. Determinarea conținutului de plumb

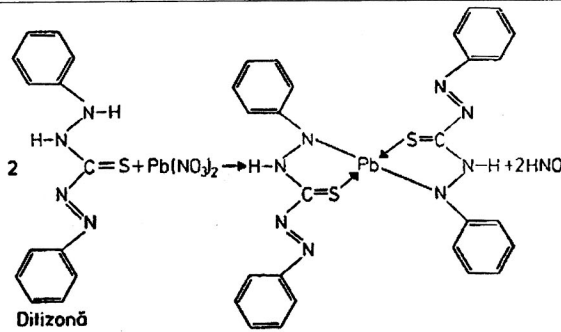
a.cu dietilditiocarbamatul de sodiu	Proba se dizolvă în HNO_3 cu adaos de HCl. Se complexează ionii interferenți sub formă de tartrați complecși prin adaos de acid tartric și de cianură de potasiu în mediu slab alcalin. Plumbul trece într-un complex incolor (a), prin adăugarea reactivului (dietilditiocarbamatului de sodiu) care se extrage cu cloroform. În faza organică separată se adaugă soluție apoasă de $CuSO_4$ și în urma schimbului de ioni se formează dietilditiocarbamatul de cupru colorat, care se separă în cloroform și se fotometrează la λ=430 nm (b). Cantitatea de cupru obținută la fotometrare este echivalentă cu cantitatea de plumb din probă.



Formarea complexului de Pb^{2+} (a) şi de Cu^{2+} (b) cu dietilditiocarbamat de sodiu

b. cu ditiozonă	Ionul Pb^{2+} reacţionează în soluţie neutră sau alcalină cu ditizonă (feniltiocarbazona) şi formează un complex colorat, solubil în $CHCl_3$ sau CCl_4. Numeroşi ioni ai elementelor Ag, Hg, Pd, Au, Cu, Zn, Cd, Co, Ni dau reacţii cu ditizona, dar la un pH mai coborât decât în cazul plumbului. Metoda se poate aplica şi pentru aliaje cu conţinut foarte mic în plumb, în acest caz fiind necesară o extracţie prealabilă. La 10–25 cm^3 probă (1–30 μg Pb) într-o pâlnie de separare, se adaugă 10 cm^3 soluţie citrat de amoniu 50% şi 2–3 picături albastru de timol ca indicator. Dacă proba conţine Fe^{3+} şi Cu^{2+} se adaugă 1 cm^3 clorhidrat de hidroxilamină 20% în apă. Se adaugă NH_4OH concentrat până când soluţia devine bazică şi apoi 5 cm^3 KCN 10% în apă. Se continuă adăugarea de NH_4OH până ce coloraţia indicatorului devine albastră-verzuie. Se extrage Pb^{2+} cu 25cm^3 soluţie ditizonă 0,01% în CCl_4. Se separă soluţia de CCl_4 şi se repetă extracţia. Cele două extracte se amestecă, se spală cu 10 cm^3 apă şi o picătură de NH_4OH. Se trece soluţia de ditizonat în $CC1_4$ în altă pâlnie de separare cu 5cm^3 HNO_3 1% cu care se agită 30 secunde pentru extracţia plumbului în soluţie apoasă. Se separă CCl_4 şi se repetă extracţia cu 5 cm^3 $HN0_3$ 1%. Soluţiile apoase care conţin Pb^{2+} se amestecă. Determinarea plumbului se face adăugând la soluţia apoasă ce conţine Pb^{2+} , 10 cm^3 de soluţie obţinută din

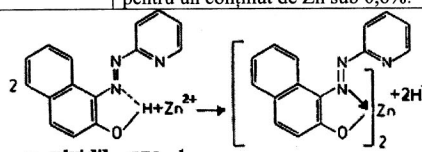
	30 cm^3 KCN 10%, 1,5 g Na_2SO_3, 725 cm^3 NH_4OH 8*M* diluate la 1 000 cm^3. La această soluție de Pb^{2+} se adaugă 10 cm^3 soluție de ditizonă 0,01% în CCl_4, se agită 30 secunde, se trece soluția organică într-o cuvă ce se poate acoperi etanș și se citește imediat absorbanța la λ=520 nm față de CCl_4, ca probă martor.



Formarea complexului de Pb^{2+} cu ditizonă

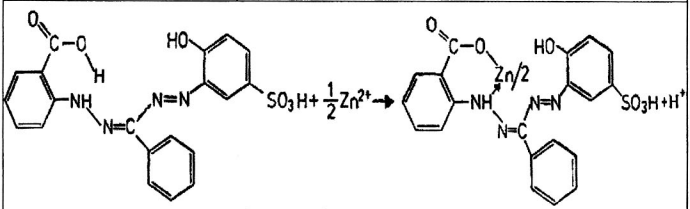
2. Determinarea conținutului de zinc

a. cu reactivul PAN, α-piridil-azo-1- -(β-naftol)	Proba de aliaj de aluminiu cântărită se dizolvă în HNO_3, se elimină cuprul prin electroliză. În cazul bronzului se lucrează în HCl, separându-se zincul de majoritatea elementelor interferente prin extracția cu NH_4SCN în metil izobutil cetonă. Se spală extractul de HCl și se formează complexul de zinc cu reactivul PAN, care se extrage cu $CHCl_3$ și se fotometrează la λ=550 nm. Metoda se pretează pentru un conținut de Zn sub 0,6%.



Formarea complexului de Zn^{2+} cu reactivul PAN

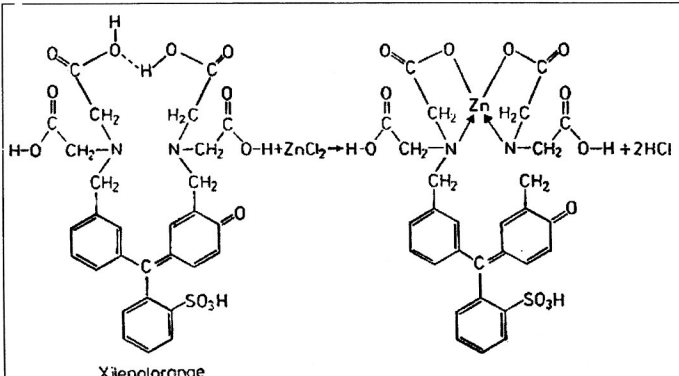
b. cu zincon	Zinconul este denumirea uzuală a reactivului organic roşu 5-(2-carboxifenil)-l-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-3-fenil-formazon care formează cu zincul un complex albastru în soluţie alcalină. Se fotometrează la λ = 620 nm. Zinconul permite determinarea Zn^{2+} în prezenţa: Fe^{2+}; Co^{2+}; Ni^{2+}; Ca^{+2}; dar interferă mulţi alţi ioni: Al^{3+}; Bi^{3+}; Fe^{3+}; Cr^{3+}; Cu^{2+}; Mn^{2+}; Hg^{2+}; Mo(Vl) care trebuie separaţi înainte de a se forma complexul de zinc. În acest scop, se recomandă o separare cu cationiţi. În esenţă, determinarea se execută astfel: soluţia de Zn^{2+} introdusă în balon cotat, se aduce la pH=9 cu NH_4OH 1*M* şi NH_4Cl 1*M*, se adaugă 1cm^3 soluţie apoasă reactiv 0,05%, se aduce la semn şi se măsoară absorbnţa.



5-(2-Carboxifenil-1-(2-hidroxi-5-sulfofenil)-3-
-feniltormazon(zincon)

Formarea complexului de Zn^{2+} cu zincon

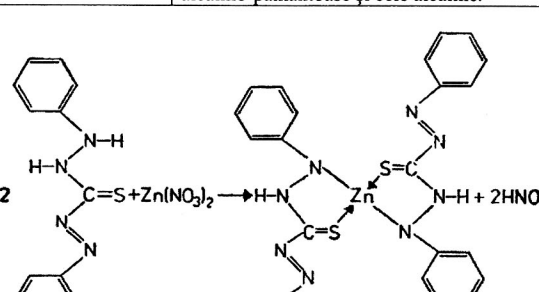
c. cu xilenolorange	Se introduce proba dezagregată într-un balon cotat şi se adaugă CH_3COONa sau CH_3COOH pentru a o aduce la pH=6. Se adaugă soluţie reactiv 1%, în apă, se aduce soluţia la semn în balon şi se măsoară absorbanţa la λ=570 nm faţă de proba martor. Se determină astfel 0,1 μg Zn/cm^3. Numeroşi ioni interferă.



21. Formarea complexului de Zn^{2+} cu xilenolorange

d. cu ditiozonă	Ditizona reacționează cu Zn^{2+} și formează un complex colorat care se fotometrează la λ=535 nm. Se procedează astfel: o probă de 20 cm^3 se trece într-o pâlnie de separare. Se adaugă 2 picături roșu de metil și 2 cm^3 citrat de sodiu 10%. Se neutralizează soluția cu NH_4OH până la coloratie galbenă, se adaugă 1 cm^3 soluție KCN ca agent de mascare a altor ioni și se tratează soluția cu CH_3COOH glacial până la coloratia portocalie a indicatorului. Soluția se tratează cu 5 cm^3 CCl_4 și se agită. Stratul de CCl_4 se îndepărtează și se adaugă în pâlnie 1 cm^3 soluție bis-(-2-hidroximetil)-ditiocarbamat (soluția se obține din 4g dietanol-amină și 1 cm^3 CS_2 care se dizolvă în 40 cm^3 metanol) ca agent de mascare a altor ioni. Se extrage zincul cu soluție de ditizonă 0,005% în CCl_4 și se trece faza organică într-o pâlnie de separare. Operația se repetă cu încă 5 cm^3 ditizonă. Faza organică se spală de 3–4 ori cu 10 cm^3 soluție Na_2S 0,04% pentru a extrage ditizona nereacționată, apoi se trece într-un balon cotat de 25 cm^3 care se aduce la semn cu CCl_4. Se măsoară absorbanța față de proba martor. Nu interferă

	următorii ioni: Cd^{2+}; Co^{2+}; Cu^{2+}; Hg^{2+}; Ni^{2+}; Pb^{2+}; Fe^{2+}; Fe^{3+}; Mn^{2+}; Al^{3+}; Cr^{3+}; Sn^{2+}, metalele alcalino-pământoase şi cele alcaline.



22. Formarea complexului de Zn^{2+} cu ditizonă

2.1.4. DETERMINAREA UNOR POLUANŢI ATMOSFERICI

Majoritatea metodelor de analiză a unor poluanţi atmosferici au la bază determinări calitative şi cantitative.

Determinările calitative se bazează pe faptul că o specie moleculară dată absoarbe radiaţiile dintr-o anumită regiune spectrală şi într-o măsură caracteristică.

În tabelul 2.3. sunt prezentate benzile de absorbţie electronică ale principalilor cromofori.

Este indicat, atunci când este posibil, ca analiza calitativă să se efectueze în domeniul IR deoarece maximele obţinute în domeniul UV, fiind mai late, se pot suprapune.Dimpotrivă, pentru analiza cantitativă este preferabil să se utilizeze spectrometria de absorbţie moleculară în UV- Viz datorită valorilor coeficienţilor de absorbţie mult mai mari în UV- Viz, comparativ cu IR.

Determinările cantitative se bazează pe legea Lambert-Beer care arată variaţia liniară a absorbanţei cu coeficientul molar de absorbţie (ε).

Se cunoaşte faptul că legea Lambert-Beer se aplică, în general, soluţiilor foarte diluate.

Tabelul 2.3. Benzi de absorbție electronică pentru unii cromofori reprezentativi

Cromofor	Structura	λ_{max} (nm)	ε_{max}
Eter	-O-	185	1000
Tioeter	-S-	194 215	4600 1600
Amină	$-NH_2$	195	2800
Tiol	-SH	195	1400
Disulfură	-S-S-	194 255	5500 400
Bromură	-Br	208	300
Iodură	-I	260	400
Nitril	-C≡N	160	
Acetilură	-C≡C-	175-180	6000
Oximă	=NOH	190	5000
Azidă	=C=N-	190	5000
Etilena	-C=C-	190	8000
Cetonă	=C=O	195 270-285	1000 18-30
Tiocetonă	=C=S	205	mare
Estcri	-COOR	205	50
Aldehidă	-CHO	210 280-300	mare 11-18
Carboxil	-COOH	200-210	50-70
Sulfoxid	=S→O	210	1500
Nitro	$-NO_2$	210	mare
Nitrit	-ONO	220-230 300-400	1000-2000 10
Azo	-N=N-	285-400	3-25

Cromofor	Structura	λ_{max} (nm)	ε_{max}
Nitrozo	-N=O	302	100
Nitrat	$-ONO_2$	270	12
	$-(C-C)_2-$ (aciclic)	210-230	21000
	$-(C=C)_3-$	260	35000
	$-(C=C)_4-$	300	52000
	$-(C=C)_5-$	330	118000
	C=C-C≡C	219	6500
	C=C-C=N	220	23000
	C=C-C=O	210-250	10000-20000
	$C=C-NO_2$	229	9500
Benzen		184 202 255	46700 6900 170
Difenil		246	20000
Naftalină		220 275 312	112000 5600 175
Antracen		252 375	199000 7900
Piridină		174 195 251	80000 6000 1700
Chinolină		227 270 314	37000 3600 2750
Izochinolină		218 266 317	80000 4000 3500

2.1.4.1.0xidul de carbon

O proprietate caracteristică a CO este aceea de a se combina cu hemoglobina *(Hb),* rezultând o combinație complexă, numită carboxihemoglobina (HbCO), mai stabilă decât oxihemoglobina (HbO_2):

$$HbO_2 + CO \rightarrow HbCO + O_2$$

Hemoglobina este colorantul sângelui, fiind o cromoproteină alcătuită dintr-o proteidă (globina), legată coordinativ de ionul Fe^{2+} din colorantul propriu-zis, hemul (combinație a Fe^{2+} cu protoporfirina).

Efectele fiziologice la expunerea cu CO sunt prezentate în tabelul 2.4.

Tabelul 2.4. ***Efecte fiziologice la expunerea cu CO***

Concentrație CO(%vol)	Concentrație CO (ppm)	Efecte fiziologice
0,01	100	Suportabilă timp de câteva ore.
0,04-0,05	400-500	Suportabilă timp de 1h fără efecte toxice apreciabile.
0,06-0,07	600-700	Produce un efect toxic slab numai după 1h de expunere.
0,10-0,12	1000-1200	Produce simptome neplăcute, dar nu periculoase, la o expunere de 1h.
0,15-0,2	1500-2000	Periculos la o expunere de 1h
>0,4	>4000	Fatală la o expunere de 1h

Legislația țării noastre prevede ca limită a concentrației maxime admise (CMA) pentru CO din aerul ambiant valoarea de 2 mg/m^3. În zonele urbane poluate concentrația de CO se situează în intervalul 1-20 ppm.

CO este un compus cu o reactivitate chimică scăzută. De aceea, se cunoaște un număr mic de metode de determinare prin spectrometrie în vizibil. Principala sa proprietate chimică este aceea de reducere, care stă la baza unor metode de determinare a sa din aer.

Cea mai cunoscută metodă este cea realizată de *Ciuhandu*, prin determinare directă. Această metodă se bazează pe reacția dintre CO și ionul Ag^+ din sarea de sodiu a acidului p-sulfonamidobenzoic:
Ag^+-HN-SO_2-C_6H_4-COONa. Ecuația reacției de reducere:

$$2Ag^+ + CO + H_2O \rightarrow 2Ag + CO_2 + 2H^+$$

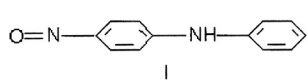
Practic, reacția are loc într-un mediu puternic bazic. Solul de argint rezultat este destul de stabil în condițiile de reacție, iar culoarea sa depinde mult

de concentrația NaOH din mediu. (Soluțiile alcalinizate puternic cu NaOH virează în brun la contactul cu CO, iar cele alcalinizate mai slab se colorează în purpuriu).

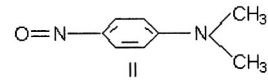
Determinarea indirectă a CO are la bază reacția de reducere a Pd^{2+} de către CO :

$$Pd^{2+} + CO + H_2O \rightarrow Pd\downarrow + CO_2 + 2H^+$$

Pd^{2+} neredus poate fi determinat cu KI, când se formează PdI_2, de culoare roșie. Ca reactivi organici, pot fi utilizați p-nitrozodifenilamina (I) sau p-nitrozodimetilanilina (II), în mediu de HMPA.

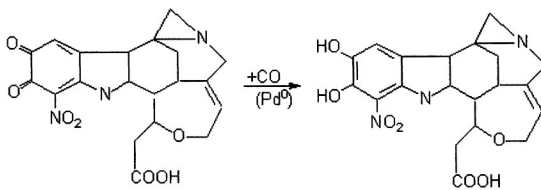


I



II

Lambert și *Chiang* au elaborat o metodă spectrometrică în vizibil, bazată pe reducerea Pd^{2+} la Pd^0 de către CO, iar ulterior acesta reduce compusul galben de cacotelină la violet de cacotelină:



Proprietatea CO de a reacționa cu hemoglobina stă la baza unor metode de determinare din aer, dar limita lor de detecție slabă nu a condus și la aplicarea lor practică.

2.1.4.2. Bioxidul de sulf

SO_2 este unul dintre cei mai răspândiți poluanți din zonele industriale și urbane, având un miros caracteristic. Acțiunea toxică principală a SO_2 este de iritare a căilor respiratorii superioare. Legislația țării noastre impune ca valoare CMA în aerul ambiant - 0,25 mg SO_2/m^3.

Principala metodă spectrometrică UV- Viz de determinare a SO_2 este cunoscută în literatura de specialitate ca metoda *West și Gaeke.* Datorită avantajelor sale, metoda este standardizată. Principalele reacții care au loc și interpretarea lor este redată mai jos.

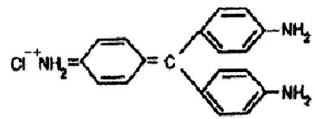
După prelevarea probei de aer soluția conține anionul SO_3^{2-} în complexul rezultat, disulfitomercurat de sodiu, care în mediu puternic acid conduce la formarea acidului sulfuros:

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SO_3$$

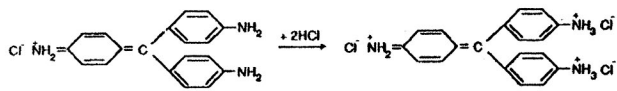
În prezența formaldehidei acesta reacționează astfel:

$$H_2SO_3 + CH_2=O \rightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}SO_3H \text{ (acid hidroximetan sulfonic)}$$

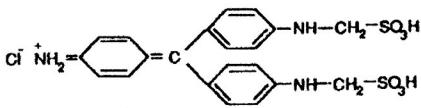
Metoda *West* și *Gaeke* utilizează ca reactiv de culoare p-rozanilina, un compus de culoare roșie datorită unui cromofor extins, cu structura:



În mediu de HCl conc., în care are loc determinarea, se produce protonarea grupărilor amino libere din molecula p-rozanilinei, cu modificarea cromoforului și deci a culorii sale:



Acidul $HO\text{-}CH_2\text{-}SO_3H$, având o grupare hidroxil, puternic bazică, datorită efectului grupării sulfonice, va reacționa cu clorhidratatul p-rozanilinei, refăcând cromoforul extins, dar ușor modificat față de molecula de p-rozanilină inițială, deci un alt maxim de absorbție a radiației în vizibil ($\lambda \approx 560$ nm).



Limita de detecție este 0,1 μg SO_2/mL soluție. Principalii interferenți sunt oxizii de azot, care dau reacții de diazotare cu grupările amino și ionii metalelor

grele. Interferența oxizilor de azot poate fi eliminată prin adăugare de acid sulfamic, iar a ionilor metalelor grele prin adăugarea de EDTA și H_3PO_4.

Se cunosc și alte metode de determinare a SO_2, bazate pe proprietatea sa de reducere față de ionul de fier trivalent:

$$2Fe^{3+} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H^+$$

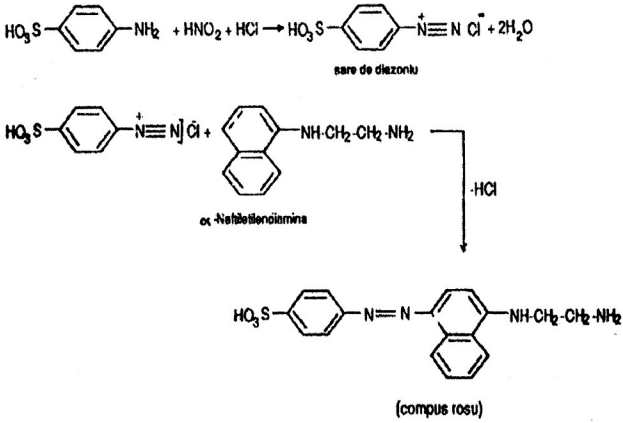
Metodele indirecte de determinare a SO_2 au la bază determinarea Fe^{3+} neredus cu reactivi organici (acid sulfosalicilic, sarea nitrozo R).

Metodele directe de determinare a SO_2 se bazează pe determinarea Fe^{2+} rezultat din reacția de mai sus cu reactivi organici specifici (α, α'-dipiridil; o-fenantrolină, acid chinaldinic, acid α-picolinic).

2.1.4.3. Oxizii de azot

Oxidul de azot (NO) este un gaz fără culoare, fără miros, puțin solubil în apă. Unii toxicologi consideră că NO este mult mai toxic decât NO_2, producând paralizie și convulsii, datorită combinării sale cu hemoglobina din sânge. Bioxidul de azot (NO_2) este un gaz roșu-brun, cu un miros iritant și efecte toxicologice manifestate în timp, în special asupra plămânilor. Omul poate percepe mirosul de NO_2, la o concentrație de 0,12 ppm, valoare care poate fi mult mai mică atunci când este prezent și SO_2. Expunerea la o concentrație de 500 ppm NO_2 poate produce chiar moartea omului, la câteva zile de la expunere.

Cumulul de oxizi NO, NO_2 și $N_2O_3(NO_x)$ este reținut într-o soluție de NaOH, unde se transformă în NO_2^-. În general, metodele de determinare a anionului azotit au la bază o reacție de diazotare a unei amine aromatice și cuplarea cu un fenol (naftol) sau o amină aromatică. Dintre acestea cea mai utilizată este metoda *Saltzman,* bazată pe transformările:



Ca agent de cuplare poate fi utilizat şi acidul l-hidroxi-2-nafloic.

2.1.4.4. Acidul clorhidric

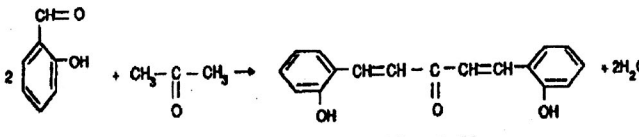
HCl se reține din aer într-o soluție de NaOH ca anion Cl^-. Acesta este determinat pe baza eliberării anionului SCN^- astfel:

$$Hg(SCN)_2 + 2\,Cl^- \rightarrow HgCl_2 + 2\,SCN^-$$

$$3\,SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(SCN)_3 \text{ (culoare roşie)}$$

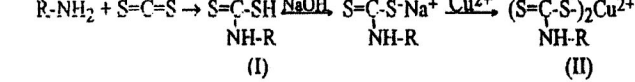
2.1.4.5. Acetona

S-a ales acest poluant atmosferic ca un exemplu de a utiliza proprietățile chimice ale substanțelor în vederea determinării lor spectrometrice UV- Viz, respectiv – transformării într-un compus activ în domeniul vizibil. Acetona poate fi reținută din aer într-o soluție de $NaHSO_3$, cu care formează un compus stabil. Prin acidulare, compusul format reface acetona care se determină după reacția sa cu aldehida salicilică, într-un mediu puternic bazic:



2.1.4.6. Aminele alifatice

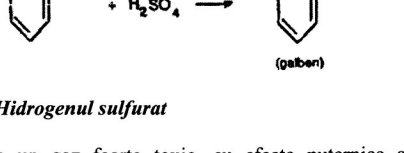
Cumulul de amine alifatice, primare şi secundare, poate fi determinat pe baza seriei de transformări:



unde: I - acid alchilditiocarbamic; II - alchilditiocarbamatul de cupru (galben).

2.1.4.7.Stirenul

Stirenul este un toxic pulmonar puternic. Reţinerea sa din mediul atmosferic în care apare, se face într-un mediu de acid sulfuric, dar cu multe măsuri de precauţie şi un debit mic de barbotare.

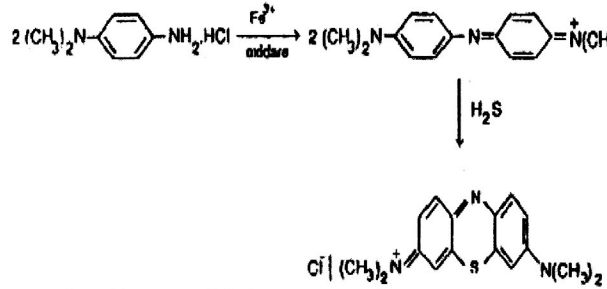


2.1.4.8. Hidrogenul sulfurat

H_2S este un gaz foarte toxic, cu efecte puternice asupra enzimelor sistemului nervos. Sursele naturale de producere a hidrogenului sulfurat sunt date de descompunerea anaerobă a proteinelor, emisiile din zonele petroliere şi gaze naturale, precum şi de emisiile vulcanice. Sursele industriale sunt date de tehnologiile şi procesele din: petrochimie, industria celulozei şi a hârtiei, industria siderurgică, industria alimentară, tăbăcării, extracţia şi depozitarea

cărbunilor inferiori, etc. Limita CMA pentru aerul ambiant este de 8 μg H_2S/m^3 aer.

Principala metodă UV- Viz de determinare a H_2S este metoda albastrului de metilen. Mai întâi H_2S din aer este reținut într-o suspensie alcalină de $Cd(OH)_2$, din care ionul S^{2-} reacționează într-un mediu puternic acid cu N,N'-dimetil-p-fenilendiamină, în prezența ionului Fe^{3+}, formând compusul albastru de metilen:



Ca mediu acid se poate folosi H_2SO_4 conc., HCl conc., sau un amestec de HCl conc. și H_3PO_4 conc. , în raport 1:4.

2.2. SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ÎN INFRAROȘU (I.R.)

2.2.1.PRINCIPII TEORETICE

Domeniul infraroșu al spectrului cuprinde radiațiile electromagnetice cu lungimi de undă între 0,8 – 300 μm.

S-a convenit împărțirea acestui interval în:

- infraroșu apropiat (0,8–2,5 μm),
- mijlociu sau fundamental (2,5–15 μm) și
- îndepărtat (15–300 μm).

Cu ajutorul aparatelor spectrale de infraroșu curente se exploatează domeniile infraroșului apropiat și fundamental.

Absorbția radiațiilor infraroșii duce la modificări de vibrație și de rotație ale moleculelor și se investighează prin spectrul obținut [(A=f(λ) sau T%=f(λ)].

Absorbția de energie radiantă are loc în urma interacțiunii componentei electrice a radiației electromagnetice și a componentei electrice a moleculei (momentul de dipol).

Spectrul în infraroșu se obține numai dacă, în urma excitației vibraționale, apare o distribuție nesimetrică de sarcină, un dipol oscilant. Acest dipol

absoarbe din spectrul electromagnetic numai cuantele care au energia corespunzătoare diferenţelor energetice între două niveluri vibraţionale cuantificate, formând maxime în spectrul de absorbţie. Maximele de absorbţie în infraroşu se manifestă în spectru ca benzi, întrucât orice mişcare energetică vibraţională este însoţită de modificări energetice de rotaţie. Spectrele în infraroşu se numesc şi spectre de vibraţie-rotaţie ale moleculelor. Fiecare maxim spectral este asociat vibraţiei unei anumite legături din molecula probei de analizat.

Într-o moleculă, atomii componenţi execută mişcări de vibraţie de-a lungul legăturii, în timp ce molecula se roteşte, ca un întreg.

Vibraţiile sunt de două tipuri:

- de alungire (de valenţă ν) şi
- de deformare (δ).

Vibraţiile *de alungire* se produc de-a lungul axei legăturii conducând la mărirea sau micşorarea distanţei dintre atomi (ν_{sim}, ν_{asim}).

Vibraţiile *de deformare* modifică unghiul de valenţă în plan şi în afara planului.

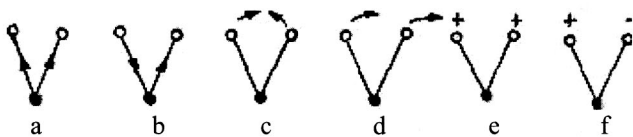


Figura 2.4. Tipuri de vibraţii în I.R.:
a – vibraţie simetrică (ν_{sim}); b – vibraţie asimetrică (ν_{asim});
c,d – vibraţii de deformare în plan; e, f — vibraţii de deformare în afara planului.

Mişcarea complicată, pe care o efectuează molecula în ansamblu cu participarea tuturor atomilor, se poate descompune într-o serie de vibraţii numite *vibraţii normale*.

Molecula execută simultan toate vibraţiile normale posibile, centrul de greutate rămânând fix. Fiecare vibraţie are loc cu frecvenţa ei caracteristică, independent de frecvenţa celorlalte vibraţii normale. Spectrele de absorbţie în infraroşu sunt considerate amprenta moleculei.

2.2.2. PRINCIPIUL DE CONSTRUCȚIE AL APARATELOR

Spectrofotometrele de absorbție în infraroșu conțin aceleași componente de bază ca și cele în vizibil și ultraviolet: sursa de radiații, monocromatorul, cuve cu probe, detectorul și partea electronică. Totuși, sursele, detectorii și materialele optice sunt diferite.

Sursele de radiații infraroșii

Cele mai utilizate surse în IR sunt constituite din corpuri solide încălzite la incandescență cu ajutorul curentului electric:

- *lampa Nernst* este formată dintr-o mică bară având lungimea de 30 mm și diametrul de 3 mm, în a cărei compoziție intră oxidul de zirconiu (85—90%) cu adaosuri de oxizi de pământuri rare.

Temperatura normală de lucru a acestei surse este de 1700 K, fiind folosită pentru domeniul IR apropiat și mijlociu;

- *sursa Globar* este constituită dintr-o bară de carbură de siliciu. Temperaturile normale de lucru sunt cuprinse între 1500 K și 1700K.

Componentele optice sunt constituite din materiale transparente pentru radiațiile infraroșii: sticle speciale pe bază de toriu, cuarțul (SiO_2), safirul, rubinul, rutilul (TiO_2), LiF, BaF_2, ZnS, KCl, KBr, CsI, NaCl, AgCl etc.

Monocromatoarele

Cele mai utilizate monocromatoare au în componența lor, ca elemente dispersive, prisma optică, rețeaua de difracție sau ambele.

Detectorii (receptorii)

Detectorii se clasifică în următoarele categorii:

- *cuantici sau de fotoni* care se bazează fie pe expulzarea electronilor din diferite materiale, fie pe ridicarea electronilor în banda de conducție a semiconductorilor în urma acțiunii fotonilor.
- *termici* al căror semnal se bazează pe modificarea unor proprietăți fizice în urma efectului de încălzire produs de radiații.

După construcția lor, spectrofotometrele în IR se împart în trei categorii:

- cu sistem dispersiv;
- cu sistem nedispersiv;
- cu transformată Fourier.

Spectrofotometre cu sistem dispersiv pot fi cu prismă sau cu rețea de difracție.

Spectrofotometrele cu sistem nedispersiv sunt utilizate atât pentru lichide, cât și pentru gaze și au o largă aplicabilitate la analiza în flux continuu sau la analiza în serie a probelor de același tip. Un astfel de analizor nedispersiv constă dintr-o sursă de radiații de la care se obțin două fascicule paralele cu ajutorul a două oglinzi concave. Radiația este trecută printr-o celulă care conține un gaz de referință, într-unul din canale, și gazul de determinat, în

celălalt canal. Intensitatea radiației este măsurată cu ajutorul a doi detectori introduși într-un montaj diferențial. Sistemul se etalonează cu gazul de referință în ambele celule (punct de zero) și cu o probă etalon în cuva de măsură (punct de 100 sau o valoare care corespunde numeric concentrației probei).

În cazul când în proba de analizat se găsește un gaz care absoarbe în infraroșu, se mai introduce o celulă suplimentară umplută cu gazul interferent prin care trec ambele fascicule. În această celulă va fi absorbită complet radiația specifică gazului interferent, astfel că prezența acestuia în probă nu mai are nici o influență asupra radiației care ajunge la detector.

Spectrometre cu transformata Fourier. Transformata Fourier (TF) este o operație matematică prin care este prelucrat semnalul spectral într-o serie de metode spectrometrice moderne.

O funcție h(t) posedă o transformată Fourier H(f) de forma:

$$H(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t) e^{-2\pi i f t} \, dt \qquad (2.7.)$$

unde f și t sunt variabile, iar produsul ft este adimensional; dată f este frecvență, ea se exprimă în s^{-1}. Deci, H(f) este o funcție complexă.

Spectrometria de infraroșu cu transformată Fourier (IR–TF) are ca element principal interferometrul Michelson (fig. 2.5.).

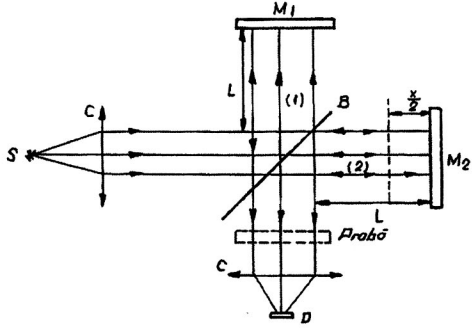


Figura 2.5. Schema interferometrului Michelson

Fascicolul emis de sursa S este trecut printr-un colimator C și apoi trimis la un divizor de fascicol B. Divizorul este construit dintr-un material special astfel că, jumătate din fascicol (2) este transmis pe o oglindă mobilă M_2 care se

poate deplasa cu $\frac{x}{2}$ față de distanța L (dintre divizor și oglinda fixă M_1). Oglinda M_2 reflectă fascicolul înapoi la divizor, care reflectă o parte din acest fascicol, prin probă, la detectorul D. Cealaltă jumătate a fascicolului (1) este reflectată de divizor la oglinda fixă M_1; aceasta reflectă înapoi fascicolul la divizor care ajunge, prin probă, la detector. Cele două fascicole (1) și (2) reflectate de cele două oglinzi la divizor, după ce au parcurs un drum egal cu $2L$, respectiv $2\left(L+\frac{x}{2}\right)$ se recombină, formând o *figură de interferență*, datorită diferenței de drum optic x care este transformată în spectru Spectrul calculat este TF a interferogramei.

Interferograma conține toate informațiile spectrale ale radiației ce ajunge la detector și se poate măsura pe un ansamblu de n valori.

Spectrul se calculează prin TF, care se mai numește „funcție de aparat".

În concluzie, se poate afirma că pentru obținerea unui spectru IR-TF este necesar să se obțină o interferogramă cu și fără probă situată în calea fascicolului IR și apoi să se transforme interferogramele în spectrele respective (adică spectrul în cazul absorbției probei și spectrul în lipsa absorbției probei).

Raportul între cele două interferograme corespunde *spectrului dispersiv în dublu fascicul*.

2.2.2.1. Construcția spectrometrelor cu transformată Fourier

Un spectrometru IR convențional este format dintr-o sursă care emite radiații în domeniul IR ce sunt trecute prin proba ce conține substanța de analizat. Fascicolul de radiații transmis de probă este descompus în radiațiile sale monocromatice cu ajutorul unui monocromator.

Energia radiantă este transformată în implusuri electrice de un detector, care apoi sunt amplificate și înregistrate.

Date fiind performanțele superioare ale spectrometrelor IR-TF, în ultimul timp aceste aparate tind să înlocuiască spectrometrele IR convenționale.

Un spectrometru IR-TF are drept componentă principală interferometrul tip Michelson (fig. 2.5.) al cărui principiu a fost descris anterior.

Părțile componente ale interferometrului sunt sursa de radiații, divizorul de fascicol, oglinda fixă, oglinda mobilă și detectorul de radiații.

Sursa de radiații. Se utilizează o sursă de radiații care emite continuu toate frecvențele din domeniul IR. Frecvent folosite pentru domeniul IR sunt următoarele surse:

- *lămpile cu filament de tungsten sau wolfram* se utilizează pentru obținerea radiațiilor din IR apropiat (0,8 – 2,5 μm sau 12500–4000 cm^{-1});
- *sursa Globar* se utilizează pentru IR mijlociu (2,5 – 15 μm sau

4000–650 cm^{-1});
- *sita Auer* emite radiații în regiunea IR îndepărtat (15–5000 μm sau 667–20 cm^{-1}) și este formată din oxid de toriu.

Divizorul de fascicul trebuie să fie confecționat dintr-un material ce posedă proprietățile optice necesare împărțirii fascicolului ce provine de la sursă în două fascicole. În general, pentru radiațiile din IR mijlociu, materialul utilizat este KBr acoperită cu germaniu. Pentru radiațiile din IR îndepărtat se utilizează polietilentereftalat.

Oglinda mobilă constituie partea cea mai importantă a interferometrului Michelson deoarece trebuie să fie aliniată cu mare acuratețe pentru a se mișca între două distanțe fixe, astfel că diferența de drum optic să aibă o valoare bine determinată. Mărimea oglinzii și aliniamentul optic determină raportul *semnal/zgomot*. De asemenea, rezoluția aparatelor este determinată și de precizia cu care este măsurată diferența de drum optic între cele două fascicole (deoarece rezoluția exprimată în numere de undă, cm^{-1}, este reciproca diferenței de drum optic, cm).

Laserii He-Ne generează figuri de interferență care sunt utilizate pentru măsurarea poziției oglinzii mobile.

Detectorul de radiații în spectrometria IR-TF trebuie să dea un răspuns rapid. Pentru lucrul de rutină se folosește un detector format dintr-un dispozitiv piroelectric ce încorporează sulfat de triglicină deuterată. Pentru obținerea unor sensibilități mărite se utilizează telurură de mercur și cadmiu.

Pentru conversia interferogramei în spectru, spectrometrele IR-TF au un computer integrat.

2.2.3. PRINCIPIUL DE DETERMINARE A CONȚINUTULUI UNOR NEMETALE DIN ALIAJE CU AJUTORUL SPECTROFOTOMETRELOR CU SISTEM NEDISPERSIV.

Sistemele nedispersive se utilizează în conjuncție cu aparatele automate de analiză a carbonului, sulfului, oxigenului, azotului și hidrogenului, din fonte și oțeluri.

Probele se ard în curent de oxigen în cazul determinării carbonului și sulfului. Pentru O_2, N_2, H_2 sunt utilizate cochile cu absorbție în vid.

Cochilele au ferestre pentru introducerea lor în una din celulele de detecție, în cealaltă celulă este gazul de referință (azot sau argon). Gazele rezultate prin combustie (CO_2, CO, SO_2) sunt trecute printr-un analizor nedispersiv. Întrucât compoziția calitativă a probei nu se schimbă, lipsa de dispersie nu constituie un dezavantaj. În schimb, sensibilitatea crește foarte mult, întrucât toată radiația de la sursă este trecută prin celula de măsură.

Viteza de analiză este foarte mare, deoarece nu sunt implicate nici un fel de operații chimice sau de separare.

Deci, metoda analizei de gaze prin adsorbție de radiații, în regiunea infraroșie a spectrului, se folosește pentru măsurarea concentrației de:

- CO_2, CO și SO_2 rezultate prin combustia carbonului și sulfului din fonte, oțeluri și alte aliaje;
- O_2, N_2, H_2 rezultate din incluziuni de gaze prezente în metale și aliaje.

Fiecare gaz (în afară de gazele nobile monoatomice), posedă un spectru de absorbție compus din benzi caracteristice (fig. 2.6.). Absorbția are loc într-o cuvă cu ferestre transparente pentru radiații infraroșii.

În figura 2.7. se reprezintă grafic absorbția, A, a unui gaz în funcție de produsul dintre densitatea gazului absorbant, ρ, și de lungimea , l, a cuvei de absorbție.

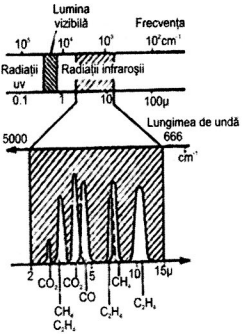


Figura 2.6. Spectre de absorbție a unor gaze în IR mediu

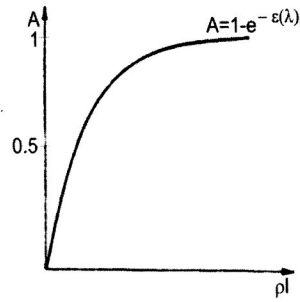


Figura 2.7. Absorbția A=f(ρ l)

Coeficientul de absorbție, ε(λ) depinde de lungimea de undă a radiației și de natura gazului absorbant.

Porțiunea dreaptă a curbei oglindește legea Lambert-Beer și deci se utilizează pentru măsurători spectrofotometrice.

2.2.3.1. Determinarea conținutului de carbon și sulf din fonte și oțeluri

Principiul metodei constă în combustia probei de analizat pentru transformarea carbonului și sulfului în CO, CO_2, respectiv SO_2, și determinarea cantitativă a acestor gaze prin analiza spectrală în IR.

Pentru realizarea cantitativă a combustiei carbonului și sulfului din fonte și oțeluri în atmosferă de oxigen, proba de analizat se amestecă cu un accelerator de reacție. Wolframul se folosește, de obicei, drept accelerator de reacție. Cercetări recente au arătat că wolframul poate fi înlocuit cu succes de cupru.

Prin utilizarea cuprului ca și accelerator, se asigură combustia totală a carbonului și sulfului, datorită fluidității ridicate a masei de accelerator de cupru topit, astfel încât precizia determinărilor crește. În plus, metoda este mai economică. Oxigenul are un dublu rol și anume: de a oxida carbonul și sulful din aliaj și ca și gaz purtător.

Pentru efectuarea unor astfel de determinări există mai multe tipuri de aparate, toate au următoarele părți principale:

- cuptor pentru combustia carbonului și sulfului din probă la CO, CO_2, respectiv SO_2;
- analizor de radiații în infraroșu;
- consola de prelucrare analogică sau numerică a informației date de determinări.

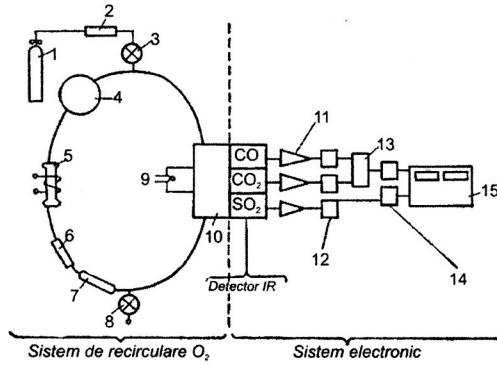


Figura 2.8. Schema bloc a unui analizor spectral în IR pentru determinări de C și S

1-butelie cu oxigen; 2-filtru; 3-regulator de presiune; 4-pompă; 5-cuptor de ardere; 6-filtru de praf; 7-filtru de uscare; 8-regulator de debit; 9-sursă IR; 10-cameră de măsură; 11-amplificatoare; 12-redresoare; 13-sistem de cumulare a CO_2 cu CO; 14-compensator de greutate și calibrare; 15-sistem de afișare digitală

Principiul de lucru cu analizorul de gaze în IR (fig. 2.8.).

Oxigenul provenit din butelia cu oxigen, 1, este purificat prin trecerea prin filtrul 2, trecut prin regulatorul de presiune 3, apoi cu ajutorul pompei 4, ajunge în cuptorul de ardere 5. În cuptorul de ardere a fost introdusă proba de analizat sub formă de şpan fin, cântărită, la care s-a adăugat cantitatea corespunzătoare de accelerator de reacţie.

Prin combustia carbonului şi a sulfului în curent de oxigen se formează CO, CO_2, respectiv SO_2. Amestecul de CO, CO_2, SO_2 şi O_2 este trecut prin filtrele 6, şi 7, pentru reţinerea prafului eventual antrenat şi a umidităţii. Amestecul gazos trece apoi prin regulatorul de debit 8, şi prin cuva de măsurare a analizorului în IR, 10. Aici se realizează măsurarea continuă a concentraţiei de CO, CO_2 şi SO_2 din fluxul de oxigen.

Sursa de radiaţii IR, 9, folosită, este o spirală din Cr-Ni, încălzită la 1000 K şi alimentată de la o sursă electrică stabilizată.

Moleculele de CO, CO_2 şi SO_2, care se găsesc în celula de detecţie, absorb o parte din energia radiaţiei incidente, astfel încât valoarea acesteia scade. Scăderea intensităţii radiaţiei incidente este proporţională cu concentraţia în CO, CO_2 şi SO_2.

Celula de detecţie este umplută cu gazul de măsurare, astfel încât detectorii de radiaţii IR răspund numai benzilor de structură fină caracteristice gazelor de analizat. Amplitudinea tensiunii de ieşire din detector este maximă atât timp cât în celula de detecţie nu există CO, CO_2 sau SO_2 pentru a absorbi radiaţiile IR. Semnalul de curent alternativ de la detector, este amplificat de amplificatorul 11, situat la ieşirea detectorului de CO, CO_2 sau SO_2. Este apoi redresat, 12, pentru a da un semnal de curent continuu proporţional cu energia primită de detector. Când celula de detecţie s-a umplut cu CO, CO_2 sau SO_2 momentul este marcat printr-o amplitudine mai mică a tensiunii de ieşire din detector faţă de amplitudinea semnalului de referinţă, datorat absorbţiei.

Se pot folosi analizoare automate de gaze în IR.

2.2.3.2. Determinarea rapidă a conţinutului de carbon de pe suprafeţe metalice

Pentru unele procese tehnologice este deosebit de importantă cunoaşterea conţinutului de carbon de pe suprafeţele aliajelor.

De pildă, aderenţa între straturile de acoperire pe tablele de oţel sau umezirea corespunzătoare a aliajelor de cupru, cu aliaje de lipit, sunt influenţate de conţinutul de carbon de la suprafaţă. Pentru analiza rapidă a procentului de carbon de la suprafaţă, se utilizează metoda fotometriei în infraroşu.

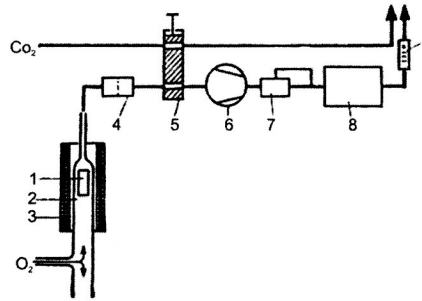


Figura 2.9. Schema de principiu a instalației de determinare rapidă a conținutului de carbon de pe suprafețe metalice:
1-cuptor cu rezistență; 2-tub de extracție; 3-probă; 4-filtru; 5-duspozitiv de dozare gaz; 6-pompă; 7-debitmetru; 8- analizor în IR ; 9-indicator debit

Gazul purtător, oxigenul, este introdus în zona centrală a tubului de extracție, 2, și se împarte în două: o parte este evacuată în afara sistemului pentru a nu permite pătrunderea aerului. Cealaltă parte a fluxului de oxigen, trece prin partea încălzită a cuptorului cu rezistență, 1, și permite oxidarea suprafeței probei, 3. Ca urmare a oxidării, carbonul de la suprafață este transformat în CO_2 și antrenat de gazul purtător. Amestecul de gaze trece apoi prin filtrul, 4, este menținut la un debit constant cu ajutorul unui ansamblu format dintr-o pompă, 6, și un regulator de debit cu un termostat, 7, și dirijat în analizor, 8, care măsoară continuu concentrația de CO_2.

Calibrarea aparatului se face cu un dispozitiv de dozare a gazului, 5, cu ajutorul căruia se introduce o cantitate cunoscută de CO_2 în aparat.

2.2.4. CARACTERIZAREA ȘI DETERMINAREA UNOR POLUANȚI ATMOSFERICI PRIN SPECTROMETRIE IR

2.2.4.1. Generalități

Spectrometria de absorbție în infraroșu moleculară poate fi utilizată și în caracterizarea unor poluanți atmosferici volatili (substanțe organice).

Proba de aer prelevat trebuie analizată imediat, prin înregistrarea spectrului său, deoarece exista riscul de a condensa o parte din vaporii substanței de analizat.

Pe de altă parte, se știe că spectrele în fază gazoasă sunt mult mai simplu de interpretat decât pentru substanțe în stare condensată sau solidă.

De exemplu, spectrul în infraroşu al acidului acetic devine mai simplu atunci când acesta se află în fază de vapori, aşa după cum se poate observa din figura 2.10.

Spectrul CH_3COOH, la 135°C, devine mult mai simplu, ca urmare a eliminării interacţiilor moleculare specifice acizilor carboxilici.

Acizii carboxilici superiori au spectre IR aproape identice, făcând dificilă identificarea lor prin această tehnică în cadrul unui proces de separare dintr-o probă complexă prin cromatografie de gaze, atunci când se utilizează o tehnică tandem, cum ar fi GC-FTIR.

Celulele de determinare în spectrometria de absorbţie în infraroşu pentru amestecuri gazoase au de obicei lungimea de 10 cm, cu ferestrele optice construite dintr-o halogenură alcalină (NaCl, KBr, CsBr, CsI).

Ca urmare, amestecurile gazoase trebuie uscate înainte de introducere în celula de determinare, prin trecerea lor peste silicagel. Utilizând aceste celule de determinare se realizează o limită mică de detecţie, pentru componenţii gazoşi în concentraţii de ordinul procentelor.

Ca urmare, foarte utilizate sunt cuvele cu lungimea de strat până la 20 cm, în care se realizează reflexii multiple pentru mărirea drumului optic al radiaţiei prin amestecul de determinat. În acest caz, poluanţii atmosferici gazoşi ca NO_2 sau CO_2, în concentraţii de 2 ppm produc benzi spectrale măsurabile în IR.

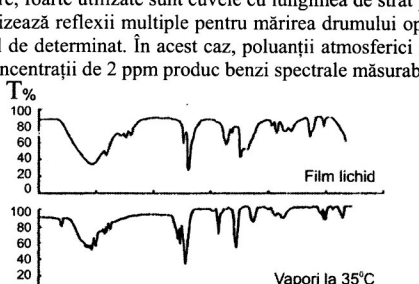


Figura 2.10. Spectre IR ale CH_3COOH la diferite temperaturi

O limită de detecţie mai bună poate fi obţinută prin creşterea presiunii, iar multe din celulele comerciale pentru determinarea de amestecuri gazoase prin această tehnică pot fi presurizate.

Această tehnică a permis în unele cazuri identificarea unor intermediari în reacţiile chimice care au loc în atmosferă.

Astfel, în reacțiile de ozonoliză a alchenelor se formează un amestec complex de produși de oxidare, printre care peroxizi și radicali liberi, cu o durată de viață scurtă.

Aceste reacții au loc în troposferă și reprezintă modalitatea principală de eliminare (transformare) a acestora din atmosferă.

În condiții de temperaturi joase, au fost identificate specii foarte reactive. În acest scop, în condiții simulate într-un reactor au fost studiate două reacții de ozonoliză a 2,3-dimetilbutenei (DMB) și 2-metilpropenei (MP), amestecul de reacție fiind adus direct în argon răcit la o temperatură de 10 K. Spectrele în infraroșu și atribuirile benzilor spectrale diverselor specii din matricea de reacție sunt redate în figurile 2.11 și 2.12.

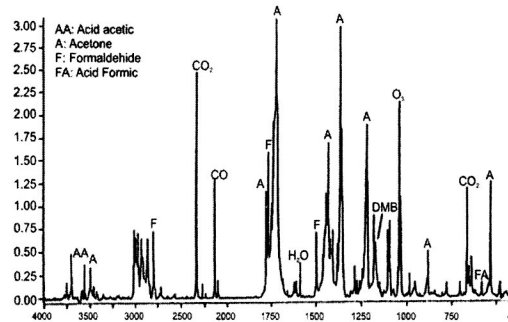


Figura 2.11. Spectrul IR al produșilor de ozonoliză ai DMB

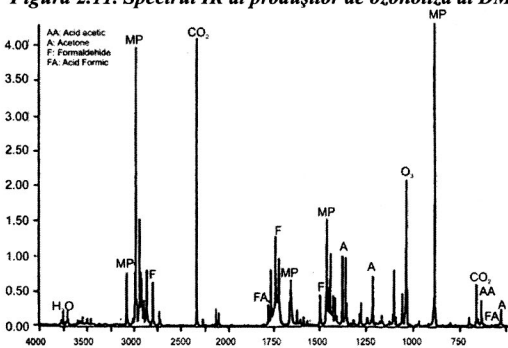


Figura 2.12. Spectrul IR al produșilor de ozonoliză ai izobutenei

Analiza gazelor şi vaporilor din aer se realizează în ultimii ani utilizând aparate prevăzute cu o pompă ce aspiră proba de aer într-o cuvă specială. Cuva este traversată de radiaţia IR cu o anumită frecvenţă, care parcurge prin reflexii multiple un drum optic de 1-120 cm.

Acest tip de aparate sunt, în general, automate (analizoare IR), concentraţia citindu-se direct în ppm sau procente. Fidelitatea este de circa 2%. Ferestrele cuvelor sunt construite din materiale transparente pentru radiaţiile IR (tabelul 2.5.)

Tabelul 2.5. Materiale transparente pentru radiaţia IR

Material	Domeniul lungimii de undă (μm)	Domeniul numărului de undă (cm^{-1})	Indicele de refracţie n la λ= 2μm
NaCl	0,25-16	40000-625	1,52
KBr	0,25-25	40000-400	1,53
AgCl	0,40-23	25000-435	2,00
AgBr	0,50-35	20000-286	2,20
CaF_2	0,15-9	6670-1110	1,40
BaF_2	0,20-11,5	50000-870	1,46
CsBr	1-37	10000-270	1,67
CsI	1-50	10000-200	1,74
ZnSe	1-18	10000-55	2,40
Ge	0,50-11,5	20000-870	4,00
Si	0,20-6,2	50000-1613	3,50
Al_2O_3	0,20-6,5	50000-1538	1,76
Polietilenă	16-300	625-33	1,54

Cuva se alege în funcţie de natura probei de analizat. De exemplu: pentru probele aflate în soluţie apoasă se utilizează cuve din CaF_2, BaF_2 sau AgCl.

Când un poluant atmosferic este absorbit, cu ajutorul unei pompe aspiratoare într-un solvent, soluţia obţinută se examinează ulterior într-o celulă al cărei drum optic este cunoscut şi prin care se trece radiaţia IR. Solventul utilizat în acest caz trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- să dizolve compusul de determinat;
- să fie nepolar (pe cât este posibil) pentru a minimaliza interacţiile cu compusul de analizat;
- să nu reacţioneze cu substanţa ce trebuie determinată;
- să nu absoarbă puternic radiaţia IR;
- să nu fie uşor volatil şi să nu fie vâscos.

Pentru analiza cantitativă a amestecului de două componente lichide (poluant+solvent), fiecare component prezentând o bandă de absorbţie într-o zonă spectrală în care celălalt component prezintă absorbţie constantă, se aplică *metoda punctului de comparaţie sau metoda benzii cheie.*

În acest caz se alege banda cheie (banda compusului de analizat ce corespunde celei mai bune precizii), apoi se determină absorbția unei serii de etaloane ce conțin compușii căutați în diferite proporții.

Se compară spectrul probei cu spectrele etaloanelor, obținându-se prin interpolare proporția compusului căutat, existent în amestec.

Metoda se aplică în special pentru determinarea componentei minore.

Când într-un amestec de două componente lichide, absorbția componentei majore variază liniar cu frecvența în zona spectrală a benzii cheie a componentei minore, se utilizează *metoda liniei de bază.*

Dacă banda cheie este cuprinsă între două maxime de transmisie (fig. 2.13, a) tangenta DE la cele două maxime se numește *linie de bază.*

Ordonata punctului G intersectează linia de bază în punctul F. Ducând prin punctul F o paralelă la axa absciselor, extincția E a benzii alese este dată de relația:

$$E = k \ln \frac{A}{c}, \text{ unde k = constantă.} \qquad (2.7.)$$

Cu valorile lui E astfel găsite pentru o serie de etaloane se reprezintă grafic extincția în funcție de concentrație, apoi se determină concentrația unei componente necunoscute dintr-o probă.

Când cele două maxime de transmisie adiacente minimului sunt foarte puțin proeminente se procedează astfel: se aleg, la distanțe arbitrare de o parte și de alta a lungimii de undă λ_0 a maximului de absorbție, două lungimi de undă λ_1 și λ_2. Se duce prin punctele de intersecție ale ordonatelor corespunzând lungimilor de undă λ_1 și λ_2 cu vârful de absorbție o dreaptă care va reprezenta linia de bază (figura 2.13., b). Apoi se calculează E după relația 2.7., urmându-se modul de lucru descris anterior.

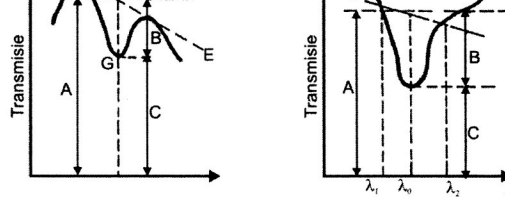


Figura 2.13. Metoda liniei de bază

Analiza substanţelor solide (pulberilor) aflate în suspensie în aer (SiO_2, azbest, praf de cărbune etc.) se face prin recoltarea acestora pe diverse tipuri de filtre, urmată de calcinarea filtrului sau transferarea pe alt filtru transparent pentru radiaţia IR.

De asemenea, analiza substanţelor solide se poate realiza prin citirea concentraţiei pe filtre utilizând dispozitivul de reflectanţă difuză.

Pulberea obţinută prin calcinarea filtrului este pastilată în KBr. În acest scop, proba împreună cu KBr este introdusă în celula unui vibrator, pulverizată şi uscată; după câteva minute amestecul se introduce într-o matriţă de oţel inoxidabil şi este presată cu o forţă de 10-12 tf/cm^2 timp de câteva minute, obţinându-se o pastilă transparentă sau translucidă.

Dimensiunile pastilei sunt fie de 10-12 mm necesitând 1-2 mg substanţă de analizat, fie de 1-3 mm necesitând o cantitate de probă de ordinul microgramelor.

În cazul analizei SiO_2 în pulberile silicogene, domeniul analitic este 10-160 μg, iar limita de detecţie 5 μg.

Determinarea cantitativă se realizează utilizând legea Lambert-Beer sau *metoda curbei de etalonare*.

Trebuie luate însă precauţii privind, în special, reproductibilitatea, deoarece procesele care o influenţează (reflexiile, difuzia radiaţiilor, variaţiile grosimii de strat) sunt greu controlabile în cazul probelor pastilate.

Erorile datorate variaţiilor grosimii pastilelor pot fi eliminate utilizând *metoda standardului intern*. Ca standard intern, se utilizează frecvent tiocianatul de potasiu.

Amestecul de KBr-KSCN trebuie să aibă o concentraţie de 0,2%(în greutate) KSCN.

Curba de etalonare se construieşte introducând aproximativ 10% (în greutate) din substanţa de analizat în amestecul KBr-KSCN; se întocmeşte apoi graficul raportului dintre absorbanţa substanţei de analizat (măsurată la frecvenţa aleasă) şi absorbanţa tiocianatului de potasiu (măsurată la 2125 cm^{-1} sau 4,70 μm) în funcţie de concentraţia substanţei de analizat.

Alte substanţe utilizate drept standard intern sunt: carbonatul de calciu, azida de sodiu, naftalina şi tiocianatul de plumb.

Dată fiind prezenţa pulberilor silicogene sau a altor pulberi ce conţin SiO_2 în aerul locurilor de muncă din numeroase procese tehnologice, în continuare va fi expusă în detaliu o metodă de determinare a α–cuarţului în aceste pulberi utilizând spectrometria în infraroşu.

2.2.4.2. Determinarea α-cuarțului în pulberile prelevate din aerul locurilor de muncă

Principiul metodei: probele de aer se recoltează pe filtre de membrană, care apoi se calcinează, reziduul obținut se pastilează în KBr și apoi se analizează utilizând spectrometrul IR.

Prelevarea probelor de aer se realizează utilizând filtre de membrană cu mărimea porilor de 0,8 μm, montate în casete cu fața acoperită, iar pentru recoltare se vor folosi dispozitive individuale de recoltare, prevăzute cu baterii atașate de corpul specialistului. Debitul de recoltare va fi de 2 L / min în cazul recoltării fracțiunii totale de praf sau 4,2 L / min în cazul recoltării fracțiunii respirabile de praf, utilizând ciclonul GK 2.69. Volumul de aer se va stabili prin sondaj, în funcție de puterea de poluare a sursei, astfel încât cantitatea de praf reținută pe filtru să nu depășească 2 mg.

Prepararea probelor. Filtrele se calcinează într-un arzător cu plasmă la temperatură joasă; în cazul probelor cu conținut de peste 20% calcit, acesta se îndepărtează prin tratarea probelor cu HCl, apoi filtrele se calcinează într-un cuptor de calcinare la 600°C, timp de 2 ore. 1 mg din reziduul obținut se amestecă cu 300 mg KBr și se pastilează.

Curba de calibrare se realizează între 10-200μm cuarț. Absorbanța se citește la 800 cm^{-1}. Domeniul de scanare al probelor trebuie să fie între 1000-600 cm^{-1}, iar linia de bază sub banda de absorbție trebuie să fie situată între 820-670 cm^{-1}.

Interferențe. În afară de calcit, cristobalitul poate interfera cu determinarea cuarțului; cuarțul și cristobalitul pot fi determinați unul în prezența celuilalt la benzile analitice 695 cm^{-1} (cuarț) și 625 cm^{-1} (cristobalit). Tridimitul poate reprezenta o altă interferență, dar acesta este foarte rar întâlnit în probele de aer industrial. Alți silicați pot fi îndepărtați utilizând H_3PO_4. Caolinitul (frecvent întâlnit în pulberile de cărbune) produce interferențe în cazul arderii filtrului în plasmă, apărând o bandă de absorbție cu maximum situat la 915 cm^{-1}.
În acest caz, se prepară pastile ce conțin 100-600 μg caolinit și se citește absorbanța la 915 cm^{-1}; se utilizează această curbă în cazul probelor ce conțin caolinit pentru a corecta valoarea absorbanței la 800 cm^{-1}.

Concentrația de cuarț, C, (mg/m^3) se calculează cu formula:

$$C=W_g/V \qquad (2.8.)$$

unde: W_g – cantitatea de cuarț dedusă din curba de calibrare (μg);
V – volumul de aer recoltat (L).

2.2.5.INTERFERENȚE ÎN SPECTROMETRIA DE INFRAROȘU

Spectrele compușilor aflați în stare de vapori diferă considerabil de spectrele aceloraşi compuşi aflați în stare lichidă sau solidă, în special la frecvențe mari (100-200 cm^{-1}), datorită existenței *asociațiilor moleculare* în stare condensată. De aceea, standardele şi probele de analizat trebuie să aibă aceeaşi stare de agregare.

Un alt factor de care trebuie să se țină seama este *diluția* (în cazul probelor lichide) care influențează poziția şi/sau forma benzilor (datorită apariției legăturilor de hidrogen). Este necesar ca standardele să aibă diluții apropiate de acelea ale probelor.

În cazul când substanța de analizat se află într-o matrice complexă, este posibil ca unii din componenții matricei să absoarbă la lungimea de undă a substanței de analizat. Interferența care apare poate fi eliminată printr-o alegere convenabilă a lungimii de undă pentru substanța de analizat.

Distribuția mărimii particulelor în pastila de KBr influențează valorile absorbanței: pentru particule peste 15 μm, valorile obținute pentru absorbanță nu sunt reale. De aceea, este necesară o majorare a componentelor pastilei până se obțin particule cu dimensiuni sub valoarea menționată. Pentru minimalizarea interferențelor datorate mărimii particulelor în pastilă este necesar ca distribuția acestora să fie aceeaşi la standardele şi la probele ce conțin substanța de analizat.

2.3. SPECTROMETRIA DE EMISIE MOLECULARĂ (S.E.M.)

2.3.1. FLUORESCENȚĂ MOLECULARĂ

2.3.1.1. Principiul metodei

Această metodă (numită şi metoda fluorescentă) are la bază emisia de radiație (în vizibil) de către o specie moleculară în urma unui proces de absorbție a radiației de energie superioară (în ultraviolet):

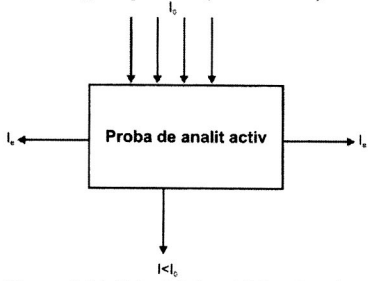


Figura 2.14. Principiul emisiei moleculare

Intensitatea radiației emise (I_e) este dată de relația:

$$I_e = 2{,}303\ \phi\ I_0\ c\ \varepsilon\ l \qquad (2.9.)$$

unde: ϕ – randamentul cuantic de fluorescentă, [0-1];
I_0– intensitatea radiației incidente (în ultraviolet);
c – concentrația substanței cu proprietăți fluorescente;
l – lungimea stratului absorbant (în cm);
ε – coeficientul molar de absorbție.

I_e se măsoară la un unghi diferit față de direcția radiației incidente (de obicei la 90°) pentru a nu ajunge în detector și radiația excitatoare, având intensitatea mult prea mare. Relația 2.9. este valabilă pentru concentrații mici, până la câteva ppm, depinzând de substanța de analizat. Deci, limita de detecție a acestor metode este foarte bună, chiar mult mai bună decât a metodelor spectrometrice de absorbție moleculară UV-Viz.

Emisia de fluorescență depinde de o serie de factori: externi și interni probei de analizat.

Dintre factorii externi, care nu depind de natura substanței cu proprietăți fluorescente, cei mai importanți sunt:

– grosimea de strat;
– natura solventului;
– pH-ul mediului;
– temperatura;
– prezența inhibitorilor (impurități, O_2 dizolvat în soluție, etc).

Factorii interni (moleculari) care influențează randamentul cuantic sunt:

a) *stimulatori:* – o înaltă absorbtivitate molară;
– un număr mare de duble legături conjugate sau o înaltă stabilitate a structurilor de rezonanță;
– structuri relativ rigide ale moleculelor;
– prezența unor grupări donoare de electroni ($-NH_2$, -OH).

b) *inhibitori:* – prezența unor grupări atrăgătoare de electroni ($-NO_2$, -COOH)
– complexare cu unele metale grele (exemplu: Hg).

2.3.1.2. Determinarea unor poluanți anorganici

Principala aplicație a acestor metode în studiul poluării atmosferice cu compuși anorganici este determinarea bioxidului de sulf.

Pentru prima dată această metodă a fost utilizată de *Okabe* și colaboratori (1973), în determinări de SO_2 din aerul ambiant, precum și la emisiile de la diverse surse.

De atunci s-au realizat multe analizoare automate, astfel încât EPA a inclus această metodă printre metodele echivalente de determinare a SO_2 din aer.

Una dintre variante, numită şi *fluorescenţă în puls* („pulsed fluorescence"), utilizează un puls de scurtă durată de radiaţie foarte intensă în domeniul ultraviolet (în regiunea 210 nm) care excită moleculele de bioxid de sulf.

Emisia de fluorescenţă ulterioară este detectată de un fotomultiplicator, iar prin prelucrarea datelor rezultă concentraţia directă de SO_2, în ppm. Aceste instrumente trebuie calibrate cu diferite amestecuri standard de SO_2.

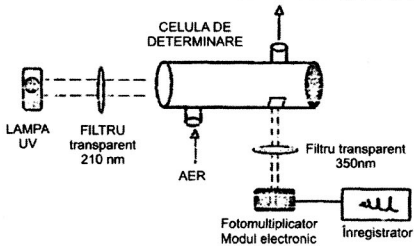


Figura 2.15. Schema analizorului prin emisie moleculară

Analizorul prezentat în figura 2.15. produce un semnal analitic proporţional cu concentraţia de SO_2 într-un interval larg de concentraţii (între 0,5 şi 5000 ppm).

Alţi poluanţi atmosferici, ca O_3, NO_2, NH_3, CH_2O şi C_6H_6 pot produce prin inducere radiaţie de fluorescenţă, însă cu limite de detecţie şi selectivităţi slabe.

Emisia moleculară este utilizată la determinarea de la distanţă a acestor poluanţi (aşa-numitele metode de teledecţie).

2.3.1.3. Determinarea unor poluanţi organici

Determinarea hidrocarburilor aromatice polinucleare (notate în literatura de specialitate cu PAH) constituie un exemplu important de aplicaţie a acestei tehnici în determinarea de poluanţi organici din atmosferă.

Aceştia se găsesc de obicei în matricea pulberilor solide sau aerosoli din atmosferă, de unde se extrag într-un solvent în vederea determinării de fluorescenţă. În acest caz, determinarea este neselectivă întrucât toate hidrocarburile aromatice polinucleare emit radiaţie în vizibil.

Spectrele de emisie moleculară sunt imagini în oglindă a celor de absorbţie. Pentru exemplificare în figura 2.16. sunt redate spectrul de absorbţie moleculară al antracenului în metanol (a) şi cel de emisie moleculară (b).

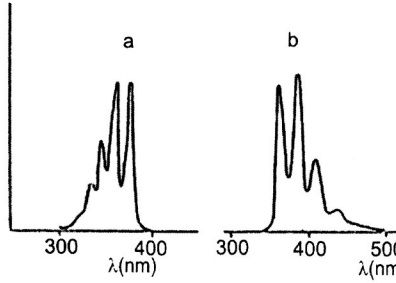


Figura 2.16. Spectrul de absorbție (a) și de emisie moleculară (b) al antracenului

În tabelul 2.6. sunt redați parametrii spectrelor de absorbție și emisie moleculară pentru câteva hidrocarburi policiclice aromatice (PAH).

Tabelul 2.6. ***Lungimile de undă de excitație și emisie (fluorescență) pentru câteva hidrocarburi policiclice aromatice***

PAH	Excitare (nm)	Emisie (nm)
Fluoren Fenantren Antracen Fluorantren Piren	220	333
Benzantracen Crisen	245	420
Benzopiren Dibenzopiren Dibenzantracen Benzperilen	260	420
Indopiren	290	430

Cea mai importantă aplicație a acestor metode este în cadrul metodelor de separare prin cromatografie de lichide de înaltă performanță (HPLC), când se utilizează un detector bazat pe măsurarea de fluorescență. Limita de detecție în acest caz ajunge la valori sub ppb.

2.3.2 CHEMILUMINISCENȚA

Chemiluminiscența (CL) constă în absorbția, de către unele specii moleculare, a energiei eliberate într-un proces chimic, conducând la formarea de molecule excitate, care prin dezactivare eliberează energia absorbită sub formă de lumină.

Chemiluminiscența poate fi un fenomen natural sau indus „in vitro", fiind observată prima dată de fizicianul german Hennig Brandt în 1669 la fosforul alb, fiind provocată de oxidarea acestuia în aer.

Ulterior, au fost descoperite sute de reacții chimice anorganice și organice producătoare de lumină în regiunea vizibilă a spectrului, câteva exemple fiind date în tabelele 2.7. și 2.8.

Tabelul 2.7. ***Exemple de chemiluminiscență la substanțe anorganice***

Reacție	Culoarea luminii emise
1. În fază *solidă* (pe suprafața solidului) Oxidarea P în aer	Albastră
Oxidarea metalelor alcaline în aer	Albă
2.În fază *lichidă* H_2O_2 sau acizi tari cu var stins	Albă
Hidroxizi ai metalelor alcaline + acizi	Albă
$HgNa_3 + H_2SO_4$	Albă
$Si_6H_6O_3 + H_2O_2$, prin oxidare cu HNO_3, H_2O_2 sau permanganat	Roșie
$H_2O_2 + NaOCl$	Roșie
3.În fază *gazoasă* $NO + O \rightarrow NO_2^*$ (în flacără)	Galbenă-verde
$N + N(+M) \rightarrow N_2^*$ (azot incandescent)	Galbenă
$^1O_2 \rightarrow {}^3O_2$	Roșie-IR
$2O_2 \rightarrow 2^3O_2$	Roșie
$O_3 \rightarrow O_2$	UV
Ozon sau oxigen atomic cu alte gaze (de ex. oxizi de azot, olefine, SO_2, H_2S)	Diferită
Sodiu + halogeni	Galbenă
Alcalii, vapori metalici + N_2, CO, SO_2, hidrocarburi	Diferită
Oxidarea fosfinei ($PH_3 + P_2H_4$)	Albastră
$H + H + S_2 \rightarrow H_2 + S_2^*$	UV - violet

Tabelul 2.8. ***Exemple de chemiluminiscenţă la substanţe organice***

Reacţie	Culoarea luminii emise
1. În fază *solidă* Disocierea peroxidului de rubren prin încălzire	Roşie
2.În fază *lichidă* Reactivi Grignard, în eter + O_2	UV - violet
Oxidarea luminolului în dimetilsulfoxid	Albastră λ_{max}= 480-502 nm
Oxidarea luminolului în soluţii alcaline	Albastră λ_{max}=425 nm
Oxidarea lucigeninei cu H_2O_2 alcalinizată	Albastru, albastru- verde λ_{max}=500 nm
Oxidarea lofinei în NaOH alcoolic	Galbenă λ_{max}=530 nm
Pirogalol în H_2O_2 alcalinizată	Roz - roşiatică
3.În fază *gazoasă* Flacără de monoxid de carbon	Albastră
Flacăra eterilor	Albastră

Instrumentele bazate pe fenomenul de chemiluminiscenţă utilizate în măsurarea poluării atmosferice măsoară emisia de radiaţie luminoasă produsă prin reacţia dintre un poluant gazos (A) şi un reactant în stare gazoasă, sau în soluţie (B).

Emisia de radiaţie (chemiluminiscenţă) se datorează producerii unei specii chimice aflate într-o stare electronică excitată (C^*) care emite radiaţie luminoasă la revenirea în starea fundamentală:

$$A + B \rightarrow C^* + D$$
$$C^* \rightarrow C + h\nu \qquad (2.10)$$

Intensitatea radiaţiei emise (I) este exprimată în funcţie de concentraţia poluantului A şi a reactantului B prin ecuaţia:

$$I = k\,[A]\,[B] \qquad (2.11.)$$

unde k este o constantă de proporţionalitate.

Atunci când concentraţia reactantului B este constantă, relaţia de mai sus poate fi scrisă în forma:

$$I = k'\,[A] \qquad (2.12.)$$

Aceste reacții sunt întâlnite la sistemele biochimice, când fenomenul de emisie de radiație se numește *bioluminiscență*.

Încă din secolul al XIX-lea s-au găsit și reacții chimice între compuși organici simpli care produc chemiluminiscență.

Astfel, încă din 1877 *Radziszewski* a descoperit că 2,4,5-trifenilimidazol în reacție cu oxigenul dintr-o soluție bazică emite radiație de culoare verde.

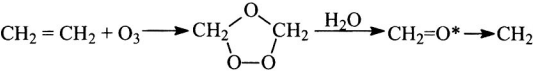
În prezent, se cunosc un număr mare de sisteme chemiluminiscente, biologice sau nebiologice, dar ale căror mecanisme de producere a fenomenului nu sunt în cea mai marc parte bine cunoscute.

Randamentul cuantic de chemiluminiscență reprezintă numărul de fotoni emiși raportați la numărul de molecule reactante și, în general, este foarte mic.

Realizarea unor fotomultiplicatori foarte sensibili a făcut posibilă determinarea de radiație luminoasă emisă de sisteme chimice, chiar cu un randament de 10^{-15}, dar în acest caz aplicațiile lor analitice sunt limitate, din cauza limitei slabe de detecție a metodei. Obținerea unei limite de detecție foarte bune se realizează pentru randamente cuantice de ordinul 0,01 - 1.

Aplicarea acestor metode în determinarea unor poluanți atmosferici s-a dovedit extrem de importantă, deoarece limita de detecție foarte bună pentru unele reacții a permis determinarea chiar a concentrațiilor lor de fond din atmosferă.

Cel mai bun exemplu este dat de determinarea ozonului din atmosferă. Există mai multe sisteme chemiluminiscente în care este implicat O_3, iar dintre acestea reacția cu etena este recomandată de EPA, ecuația reacției fiind:



(λ=300-600 nm).

Intensitatea radiației emise este proporțională cu concentrația ozonului, limita de detecție a metodei fiind 3 ppb. În prezent sunt realizate și comercializate instrumente analitice pentru determinarea O_3 prin această metodă.

Chemiluminiscența este o caracteristică a reacțiilor ozonului cu multe specii anorganice și organice.

Astfel, Regener a utilizat pentru prima dată emisia intensă de radiație luminoasă din reacția ozonului cu Rodamină B, adsorbită pe silicagel, în determinarea O_3 din atmosferă. Acest procedeu a fost recomandat și de EPA.

Un alt compus adsorbit pe suprafața silicagelului este Cumarina 47, care dă o reacție de chemiluminiscență cu O_3.

Pentru determinarea oxizilor de azot se cunosc diferite metode chemiluminiscente. Astfel, oxidul de azot (NO) poate fi determinat prin măsurarea radiației emise din reacția sa cu O_3:

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$
$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu \ (\lambda = 600\text{-}2800 \text{ nm}).$$

Funcția de răspuns a metodei este o dreaptă pentru concentrații ale oxidului de azot între 1 ppb și 10.000 ppm, deci acoperă 7 ordine de mărime.

Importanța metodei se datorează lipsei de interferențe a unor poluanți sau componenți atmosferici, cum ar fi NO_2, CO_2, C_2H_4, NH_3, SO_2 și H_2O.

Principala dificultate în practică este dată de realizarea unei surse stabile de O_3.

Instrumentele comerciale realizate pentru determinarea amestecului de NO și NO_2 prin această metodă se bazează pe conversia catalitică (vată de aur, la 240°C) a NO_2 la NO și determinarea concentrației totale de NO, după o determinare în prealabil a NO fără conversia NO_2.

Reacția dintre *luminol* (5-amino-2,3-dihidroxiftalazi-l,4-dionă) și agenți oxidanți, precum H_2O_2, ClO și Cl_2 produce chemiluminiscență. Această chemiluminiscență crește în prezența unor cationi, precum Co^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, în soluție apoasă, proprietate care a fost utilizată la determinarea acestora.

Reacția dintre NO_2 și o soluție alcalină de luminol este o reacție chemiluminiscentă, iar prezența SO_2 în această reacție are un efect de creștere a intensității radiației emise din reacția dintre luminol și NO_2.

Autorii acestei metode au studiat spectrul de emisie de chemiluminiscență a sistemului luminol-NO_2-SO_2 cu un fluorimetru Hitachi, arătând că acesta este similar celui obținut prin reacția dintre luminol și H_2O_2, în prezența Co^{2+}, fapt explicat ca fiind datorat emisiei ionului de aminoftalat. Diferența de intensitate, însă, dintre aceste spectre de chemiluminiscență, în prezența și în absența SO_2, nu se atribuie faptului că SO_2 este emițător de radiație (din starea excitată în starea de triplet, așa cum se întâmplă în cazul reacției chemiluminiscente dintre SO_2 și ionul MnO_4^-), ci mai degrabă faptului că acesta este un sensibilizator sau un catalizator în reacția de producere a chemiluminiscenței dintre luminol și NO_2.

S-a stabilit o concentrație optimă de luminol în jurul valorii de 10^{-4} M.

Schema analizorului de chemiluminiscență utilizat pentru determinarea bioxidului de sulf este redată în figura 2.17.

Utilizând sistemul luminol - NO_2 - SO_2 limita de detecție a acestei metode este de 0,3 ppb pentru SO_2, această metodă necesitând numai câteva minute pentru o singură determinare; CO, N_2O, NH_3, C_2H_4, C_3H_6 nu interferă în această metodă. În schimb O_3 produce o puternică interferență; de asemenea, H_2S și R-SH interferă.

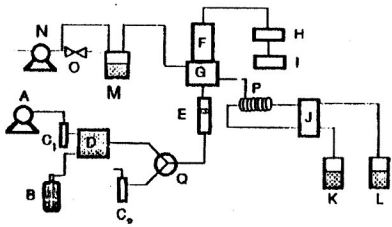


Figura 2.17. Schema analizorului de chemiluminiscență.

unde: A - compresor de aer;
B - cilindru-rezervor de SO_2;
C_1, C_2 - tuburi de purificare cu silicagel și C activ;
D - sistem standard de diluție;
E - debitmetru;
F - tub fotomultiplicator;
G - vas de reacție;
H - amplificator;
I - înregistrator;
J - pompă peristaltică;
K - soluție de H_2O_2;
L - soluție de luminol;
M - vas de drenare;
N - pompă de vid;
O, Q - valve indicator;
P - tub de amestecare.

Meisner și Jaeschke au realizat o tehnică bazată pe fenomenul de chemiluminiscență prin care SO_2 din aer este reținut pe un filtru impregnat cu $HgCl_4^{2-}$, după care SO_3^{2-} este spălat și determinat printr-o reacție chemiluminiscentă cu o soluție 8 μM $KMnO_4$, la un pH = 3. Autorii au reușit să determine concentrații de SO_2 din aer de ordinul ppt (părți per 10^{12}).

O serie de poluanți atmosferici pot fi determinați pe baza reacției chemiluminiscente cu atomi de oxigen.

Asrfel, SO_2 poate fi determinat printr-o reacție cu O a cărei limită de detecție este extrem de bună (1 ppb):

$$O + O + SO_2 \rightarrow O_2 + SO_2^*$$

$$SO_2^* \rightarrow SO_2 + h\nu \ (\lambda_{max} = 280 \text{ nm}).$$

Practic, realizarea acestei metode este limitată de obținerea unei surse stabile de atomi de oxigen. Aceştia pot fi obținuți în laborator printr-un proces de fotoliză a NO_2.

Oxizii de azot reacționează cu atomii de O astfel:

$$NO + O \rightarrow NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu \ (\lambda = 450\text{-}1800 \text{ nm})$$

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$$

De asemenea, oxidul de carbon prin reacție cu atomi de O, la presiune mică, produce radiație luminoasă, la 400 nm, însă limita de detecție este mai slabă decât la cazurile anterioare (100 ppm).

Determinarea carbonililor metalici prin chemiluminiscență în reacția cu O_3 este un exemplu în care mecanismul de producere al radiatei este complex.

În cazul determinării $Ni(CO)_4$, molecula care emite radiație este NiO^*, formată într-un proces chimic de forma:

$$Ni + O_3 \rightarrow NiO^* + O_2 \ (\Delta H = -76 \text{ Kcal/mol}).$$

Deoarece chemiluminiscența este sensibilizată de prezența CO, este de presupus că atomii de Ni pot fi regenerați prin procesul:

$$NiO + CO \rightarrow Ni + CO_2$$

Aceste procese pot constitui, la rândul lor, o metoda de determinare a CO prin reacție cu O_3, în prezența Ni sau NiO.

Procesele de chemiluminiscență cu O_3 sunt utilizate la determinările automate şi continue de carbonili de nichel din atmosfera zonelor de lucru în care se utilizează $Ni(CO)_4$, cu o limită de detecție de 1 ppb şi un timp de răspuns de 1 sec. În determinare interferă $Fe(CO)_5$, dar radiația emisă de acest interferent este diferită spectral de radiația emisă de $Ni(CO)_4 + O_3$.

În prezent există detectoare comercializate pentru determinarea PH_3, AsH_3, SiH_4 sau B_2H_4, bazate pe chemiluminiscență în reacția cu O_3, având limita de detecție în intervalul de valori 1 ppb -1 ppm.

Se poate face o comparație între tehnicile de fluorescență şi chemiluminiscență, tehnici care se aseamănă foarte mult prin procesul de emisie de radiație, dar din punct de vedere analitic se deosebesc prin faptul că fluorescența este dependentă de concentrația de analit, în timp ce chemiluminiscența este dependentă de concentrație şi de debitul fluxului gazos.

3. METODE ELECTROCHIMICE DE ANALIZĂ

3.1. PRINCIPII TEORETICE

Electrochimia are ca obiect măsurarea unui semnal de natură electrică asociat unui sistem chimic, care se află încorporat într-o celulă electrochimică.

Celula electrochimică reprezintă un sistem format din doi sau mai mulţi electrozi imersaţi într-un electrolit, electrozi care funcţionează ca traductori între sistemul chimic şi un sistem electric exterior, în care parametrii electrici (potenţialul electric aplicat electrodului indicator, intensitatea curentului care o străbate, cantitatea de electricitate transferată) pot fi măsuraţi sau controlaţi.

Chimia electroanalitică sau electroanaliza foloseşte principiile electrochimiei în scopul punerii la punct a analizei chimice.

În cadrul acestei aplicaţii, mărimea unui semnal electric (potenţialul unui electrod indicator, intensitatea curentului electric de electroliză, cantitatea de electricitate transferată), este legată de activitatea sau concentraţia unei anumite specii chimice prezente în celula electrochimică – analitul.

Tehnicile electrochimice generale de analiză care prezintă importanţă în practica analitică pentru determinarea noxelor industriale sunt: *potenţiometria ion – selectivă, voltametria, conductometria şi coulometria.*

Toate aceste tipuri de tehnici au la bază producerea reacţiilor cu transfer de electroni la suprafaţa unui electrod.

Prin procese de electrod se înţelege totalitatea reacţiilor electrochimice şi a fenomenelor de transport ale speciilor active electrochimic, aflate în celula electrochimică.

3.2. REACŢII ELECTROCHIMICE ŞI PROCESE DE ELECTROD

Atât reacţiile de oxidare cât şi cele de reducere sunt reacţii cu transfer de electroni de tipul:

$$Ox + z\,e^- \rightleftharpoons Red$$

în care oxidantul, **Ox**, fixează electroni, iar reducătorul, **Red**, îi cedează.

Practic, transferul de sarcină, deci, de electroni între cele două specii chimice **Ox** şi **Red**, se poate realiza pe două căi:

1) Adăugând soluției unui oxidant, Ox_1, soluția unui reducător, Red_2. Procesul de oxido – reducere care are loc în soluție se produce în fază omogenă:

$$Ox_1 + ze^- \rightleftharpoons Red_1$$
$$Red_2 - ze^- \rightleftharpoons Ox_2$$
$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2$$

Aceasta reprezintă calea chimică de producere a unei reacții de oxido – reducere.

2) Introducând într-o soluție de oxidant sau de reducător, un conductor metalic cu conducție de tip electronic (electrod), la suprafața căruia se produce un schimb de electroni între electrod și soluție. Electronii sunt cedați de către electrod când soluția conține un oxidant (fig. 3.1, a.), iar în cazul unei soluții de reducător, electrodul preia electronii de la reducătorul din soluție (fig. 3.1, b.).

Aceasta reprezintă calea fizică de producere a unei reacții electrochimice de oxidare sau de reducere la suprafața unui electrod în mediu eterogen.

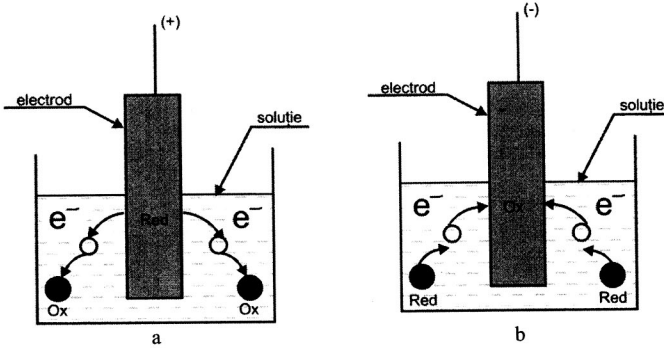


Figura 3.1. Reprezentarea schematică a căii fizice de producere a unei reacții cu transfer de electroni:
a) soluția conține specia Ox; b) soluția conține specia Red

3.3. CELULA ELECTROCHIMICĂ. CELULA GALVANICĂ. CELULA ELECTROLITICĂ.

Celula electrochimică reprezintă un sistem eterogen care constă din doi sau mai mulți electrozi caracterizați prin conducție de tip electronic, legați prin intermediul unui conductor caracterizat prin conducție de tip ionic (soluție de electrolit, topitură salină sau solid oxidic).

În circuitul exterior celula electrochimică este conectată la o sursă de curent continuu, când funcționează ca *celulă electrolitică* (consumator de energie electrică) sau la un consumator, când funcționează ca *celulă galvanică* sau *pilă electrochimică* (generator de energie electrică).

Pentru a se putea exprima structura unei celule electrochimice s-a stabilit o modalitate de reprezentare simbolică, prescurtată, folosind în acest sens:

- simbolurile chimice pentru identificarea componenților chimici ai celulei;
- semne grafice:
- virgula (,) separă doi componenți chimici din aceeași fază;
- o bară verticală (|) separă două faze care nu dezvoltă un potențial electric;
- două bare verticale (||) separă două faze care dezvoltă un potențial electric.

Activitățile sau concentrațiile componenților chimici ai celulei sunt indicate în paranteze, fiind exprimate în mol L^{-1}.

Celula galvanică este un sistem electrochimic generator de energie electrică în care reacțiile electrochimice se produc spontan la electrozi, când ei sunt conectați prin intermediul unui conductor electric extern.

Celula galvanică este constituită din doi electrozi, imersați într-un fond electrolitic, lichid sau solid, cu conducție ionică, capabil să producă energie electrică pe baza unei reacții electroactive, care constituie sursa reacțiilor de electrod (fig. 3.2.).

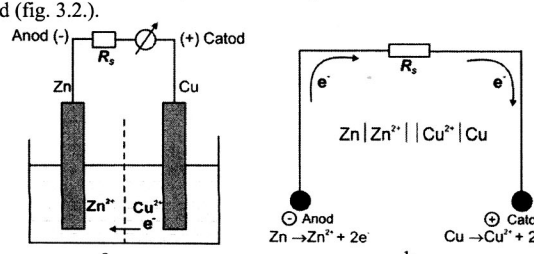


Figura 3.2. Celula galvanică: a) reprezentarea grafică a unei celule galvanice; b) reprezentarea schematică a circuitului electric echivalent unei celule galvanice și a semireacțiilor de electrod

Celula electrolitică reprezintă un sistem electrochimic consumator de energie electrică, care constă din minimum doi electrozi sau poli şi un mediu de reacţie (fondul electrolitic), care conţine reactantul dizolvat (specia electroactivă) (fig. 3.3).

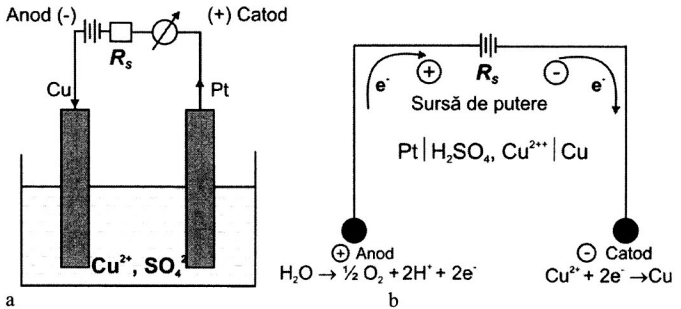


Figura 3.3. Celula electrolitică: a) reprezentarea grafică a unei celule electrolitice; b) reprezentarea schematică a circuitului electric echivalent al unei celule electrolitice şi a semireacţiilor de electrod

Cei doi electrozi ai unei celule electrochimice fie că este galvanică, fie că este electrolitică, poartă denumirea de *anod* şi *catod.* Prin convenţie, în celula electrolitică , anodul este considerat electrodul (+) şi catodul electrodul (-), în timp ce în celula galvanică anodul este electrodul (-) iar catodul cel (+).

Reacţia electrochimică globală care apare într-o celulă electrochimică este compusă din două semireacţii independente, care descriu modificările chimice reale care se produc la cei doi electrozi.

În cadrul măsurătorilor electroanalitice, în cele mai multe situaţii interesează doar una din aceste reacţii, iar electrodul la care aceasta decurge poartă denumirea de *electrod de lucru sau electrod indicator.*

Pentru a se îndrepta atenţia numai asupra acestui electrod, cealaltă semicelulă poate fi standardizată prin folosirea unui electrod realizat din două faze cu compoziţie constantă, denumit *electrod de referinţă.*

Electrodul de referinţă primar acceptat pe plan internaţional pentru măsurarea variaţiei potenţialului electrodului indicator este *electrodul standard de hidrogen* (ESH) sau electrodul normal de hidrogen (ENH) în cadrul căruia toţi componenţii chimici au activitatea egală cu unitatea şi care poate fi reprezentat simbolic prin semicelula:

$Pt \mid H_2 \, (p_{H_2} = 1 \text{ atm}) \mid H^+ \, (a_{H^+} = 1{,}0 \text{ mol} \cdot L^{-1}, \text{ apos})$

al cărui potențial, prin convenție are valoarea $E = E^0 = 0{,}0000$ V.

Cel mai obișnuit și folosit electrod de referință este *electrodul de calomel saturat (ESC)*, format dintr-un strat de Hg, acoperit cu un strat de Hg_2Cl_2, și o soluție saturată de KCl.

Se reprezintă simbolic prin semicelula:

$Hg \mid Hg_2Cl_2$, KCl (saturat în apă)

Întrucât electrodul de referință are compoziția constantă, potențialul său rămâne constant, având valoarea: $E = + 0{,}2676$ V, față de electrodul normal de hidrogen la $t°C = 25°C$. În experimentele electrochimice, se observă, se măsoară sau se controlează potențialul electrodului de lucru în raport cu cel al electrodului de referință.

Dacă, într-o primă aproximație simplificatoare, toate fenomenele implicate într-un proces de electrod, adică reacțiile de oxidare sau de reducere pe electrod și transportul de masă în soluție, au loc cu viteze infinit mari, atunci când se introduce un electrod stabil (din platină, aur sau paladiu) într-o soluție care conține sistemul redox:

$$Ox + ze^- \underset{(2)}{\overset{(1)}{\Leftrightarrow}} Red$$

va avea loc un schimb de electroni între electrod și speciile chimice din soluție (oxidant sau reducător), stabilindu-se un echilibru, care corespunde la viteze egale de desfășurare a reacției atât în sensul (1) cât și în sensul (2).

Electrodul va prelua un anumit *potențial de electrod sau potențial de echilibru*, descris de ecuația lui Nernst:

$$E_e = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \right) \qquad (3.1.)$$

în care E^0 este potențialul standard de electrod, mărime specifică cuplului redox considerat. Potențialul de echilibru, E_e, mai poartă denumirea de *potențial de oxido – reducere* sau *potențial redox*.

3.4. ANALIZA POTENȚIOMETRICĂ

3.4.1. PRINCIPII TEORETICE

Dozările potențiometrice se bazează pe determinarea potențialului unui electrod indicator, E_i, introdus în soluția de cercetat, asociat cu un electrod de referință, E_r, (de potențial cunoscut), cu care formează o pilă a cărei forță electromotoare, f.e.m. , se măsoară.

Din valoarea f.e.m. măsurată, se poate determina activitatea, respectiv concentrația speciei ionice la care electrodul indicator este sensibil, adică prezintă variații de potențial. Potențialul unui electrod este în funcție de mai mulți parametrii:

$$E = f(i, T, p, s, a, \delta, \mu) \qquad (3.2.)$$

unde:

i – intensitatea curentului care trece prin electrod;
T – temperatura;
p – presiunea;
s – suprafața activă a electrodului;
a – activitatea ionilor în soluție;
δ – grosimea stratului de soluție aferent;
μ – tăria ionică.

Dacă i = 0; p, s, δ, μ sunt constante, relația devine:

$$E = f(a) \qquad (3.3.)$$

Expresia analitică a acesteia are forma:

$$E = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a \qquad (3.4.)$$

unde:

E^0 – este potențialul standard al electrodului;
T – temperatura absolută;
R – constanta gazelor;
n – numărul de electroni, implicați în reacția redox;
F – numărul lui Faraday.

Electrozii cu aplicații practice importante sunt:

Electrodul de calomel (E = + 0,2412 V);

Electrodul de AgCl, este constituit dintr-un fir de Ag pe care se găsește depusă AgCl, scufundat într-o soluție saturată de HCl. Potențialul său este de + 0,223 V la 25°C față de ENH;

Electrodul de platină, este folosit ca electrod redox, potențialul său depinde de concentrația speciei reduse sau oxidate din soluția în care este scufundat;

Electrodul de sticlă, este de fapt un electrod membrană ion – selectiv, fiind selectiv față de ionul H^+. Deci potențialul electrodului de sticlă este funcție de pH–ul (-log[H^+]) soluției în care este scufundat;

Electrozii ion – selectivi dezvoltă un potențial care depinde de concentrația speciei active. Ei pot fi selectivi față de anioni, cationi sau chiar față de unele substanțe inactive electrochimic, în urma unor reacții intermediare;

3.4.2. ELECTROZI ION – SELECTIVI

Dintre electrozii ion – selectivi, utilizați pe scară largă în determinarea noxelor, sunt prezentați electrozii cu membrană solidă și de precipitat, electrozii cu membrană lichidă și electrozii cu membrană sensibili la gaze.

3.4.2.1. Electrozi cu membrană solidă și de precipitat

Atât electrozii cu membrană solidă cât și cei cu membrană de precipitat se caracterizează prin faptul că soluția martor este separată de soluția ce conține ionul de determinat printr-o membrană solidă. Conductibilitatea este asigurată printr-un mecanism ce implică defectele de rețea în membrană.

În conformitate cu acest mecanism, ionii mobili (în general ionii rețelei cu cea mai mică rază și cea mai mică sarcină electrică) migrează în golurile vacante (defectele) vecine.

Selectivitatea membranei este asigurată prin controlul formei, mărimii și sarcinii defectelor rețelei cristaline, permițând astfel numai anumitor ioni să participe la procesul de conductibilitate.

Deoarece nici un alt ion străin nu poate pătrunde virtual în faza cristalină, acești electrozi funcționează respectând relația lui Nernst între anumite limite de concentrație. Interferențele care apar se datorează reacțiilor chimice care se produc la suprafața cristalului.

a) *Electrozii cu membrană solidă* (numiți și omogeni) au o membrană formată dintr-un cristal acoperit cu o sare (fig.3.4.).

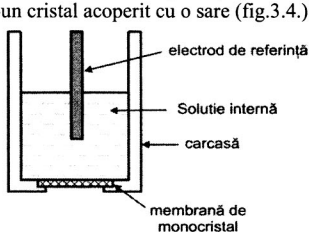


Figura 3.4. Electrod cu membrană solidă

Un exemplu de astfel de electrod este cel *selectiv pentru ionul* F^- care se utilizează cu succes pentru determinarea fluorului în aer. Membrana acestui electrod este formată dintr-un cristal de LaF_3 acoperit cu o sare de Eu(II). Soluția internă este formată dintr-un amestec de soluție NaF 0,1 M și soluție NaCl 0,1 M; activitatea ionului F^- controlează potențialul suprafeței interne a membranei de LaF_3, iar activitatea ionului Cl^- stabilizează potențialul electrodului de referință intern Ag/AgCl.

O celulă electrochimică cu electrod ion – selectiv pentru F^- include un electrod de referință interior (Ag/AgCl), un electrod de fluorură și un electrod de referință exterior (de exemplu: un electrod de calomel saturat) :

$$Ag \mid AgCl(s) \mid NaCl(0,1M), NaF(0,1M) \mid LaF_3(s) \mid F^-_{necunoscut} \mid \mid KCl(sat) \mid Hg_2Cl_2(s),Hg$$

F.e.m. a celulei, E, este dată de relația:

$$E = E_{AgCl} - E_{ERE} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[F^-]_{int}}{[F^-]_{ext}} + E_a + E_j \qquad (3.5.)$$

unde:

E_{AgCl} - potențialul electrodului de referință intern;
E_{ERE} - potențialul electrodului de referință extern;
E_a - potențialul de asimetrie;
E_j - potențialul de joncțiune.

Deoarece E_{AgCl}, E_{ERE}, E_a și E_j sunt constante și de asemenea $[F^-]_{int}$= const., relația (3.5.) devine:

$$E = K + 0{,}05916\, pF \qquad (3.6.)$$

Curba de calibrare arată că electrodul are un răspuns nernstian la concentrații de F^- cuprinse între $1–10^{-5}$M. Electrodul are o bună reproductibilitate în timp și o selectivitate înaltă pentru F^-, singura interferență importantă fiind aceea a ionului HO^-.

În practică, concentrația ionilor hidroxil este menținută constantă utilizând soluții tampon. Un astfel de tampon este cunoscut sub numele *TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)* și constă din soluție de acid acetic 0,25 M, acetat de sodiu 0,75 M, clorură de sodiu 1 M și citrat de sodiu 1mM (pentru mascarea ionilor Al^{3+} și Fe^{3+} care interferă prin complexarea F^-)

Alți ioni, cum sunt: K^+, Mg^{2+}, Na^+, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, ClO_4^- nu produc interferențe în concentrații de până la 1000 ori mai mari comparativ cu concentrația F^-; în concentrații mai mari, produc o eroare în măsurători de 5 – 10 mV.

Un alt electrod cu membrană solidă frecvent utilizat este cel cu *membrană de Ag_2S*. Această membrană are solubilitate scăzută şi este rezistentă faţă de agenţii oxido – reducători. Electrodul este selectiv faţă de ionii Ag^+ până la concentraţii de 10^{-12} M, dar poate fi determinat şi ionul S^{2-} până la concentraţii de 10^{-13} M.

Când membrana de Ag_2S este înlocuită cu alţi compuşi de Ag sau sulfuri metalice ca de exemplu CuS, CdS, PbS, sau cu cristale de tipul AgX-Ag_2S se obţin electrozi pentru o gamă largă de ioni de interes toxicologic (tabelul 3.1.).

Tabelul 3.1. ***Electrozi de tipul Me-Ag_2S***

Tipul de membrană	Sensibilitate pentru ioni	Ioni interferenţi
Ag_2S	S^{2-}, Ag^+	Hg^{2+}
AgCl/ Ag_2S	Cl^-	S^{2-}, Br^-, I^-, CN^-, NH_3
AgBr/ Ag_2S	Br^-	S^{2-}, I^-, CN^-, NH_3
AgI/ Ag_2S	I^-	S^{2-}, CN^-
AgI/ Ag_2S	CN^-	S^{2-}, I^-
AgSCN/ Ag_2S	SCN^-	S^{2-}, Br^-, I^-, CN^-, NH_3
CdS/ Ag_2S	Cd^{2+}	Ag^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}
CuS/ Ag_2S	Cu^{2+}	Ag^+, Hg^{2+}
PbS/ Ag_2S	Pb^{2+}	Ag^+, Cu^{2+}, Hg^{2+}

Electrozii cu membrană solidă au o durată de viaţă de 1 – 2 ani când sunt utilizaţi în laborator şi de 1 – 3 luni când sunt utilizaţi în sisteme în flux sau la temperaturi ridicate.

b) *Electrozii cu membrană de precipitat* (numiţi şi *heterogeni)* au membrana constituită dintr-o matrice inertă impregnată cu un material activ faţă de potenţial (tabelul 3.2.). Proprietăţile materialului activ (forma cristalină, mărimea particulelor, solubilitatea, condiţiile de precipitare) influenţează performanţele electrodului.

Tabelul 3.2. ***Electrozi cu membrană de precipitat pentru ioni de interes toxicologic***

Matrice	Material activ	Ioni analizaţi
Cauciuc siliconic	Sulfură de argint	Ag^+, S^{2-}
Cauciuc siliconic	Fluorură de calciu	F^-
Parafină	Stearat de calciu	Ca^{2+}
Parafină	Sulfat de bariu	Ba^{2+}
Parafină	Wolframat de plumb	Pb^{2+}, WO_4^{2-}
Parafină sau cauciuc siliconic	Halogenură de argint	Ag^+, halogeni

3.4.2.2. Electrozi cu membrană lichidă

Membrana acestui tip de electrozi este formată dintr-un schimbător de ioni lichid (nemiscibil cu apa) şi este situată între două soluţii apoase (soluţia apoasă internă şi soluţia probei). Electrozii cu membrană lichidă sunt de două feluri:

a) membrana lichidă este situată în interiorul unui tub de sticlă, care are la unul din capete o membrană celulozică de dializă.

Membrana de dializă este impermeabilă pentru lichidul schimbător de ioni şi permeabilă pentru orice alt ion. În schimbătorul de ioni lichid se introduce electrodul de referinţă (Ag/AgCl). Acest tip de electrod este puţin utilizat din cauza rezistenţei mari (datorită distanţei mari între membrana de dializă şi electrodul de referinţă) şi a unui timp de răspuns lung.

b) un electrod membrană lichidă frecvent utilizat este prezentat în figura 3.5.

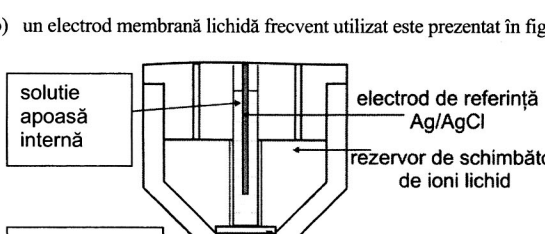


Figura 3.5. Construcţia schematică a unui electrod cu schimbător de ioni lichid

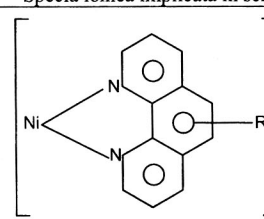
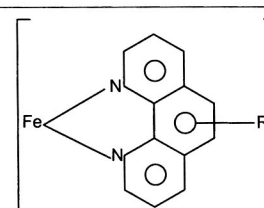
În acest caz, schimbătorul de ioni lichid pătrunde în porii unei membrane (disc poros) foarte subţire. Deasupra discului poros se află un rezervor cu schimbătorul de ioni care va pătrunde în porii discului realizând schimbul ionic. Electrodul de referinţă (Ag/AgCl) este introdus într-o soluţie apoasă internă.

La interfaţa dintre soluţia probei şi membrana poroasă, are loc schimbul ionic între ionii din probă şi ionii mobili din schimbătorul de ioni. Acest schimb ionic este determinat (controlat) de selectivitatea schimbătorului lichid de ioni, care astfel determină selectivitatea electrodului.

Acest tip de electrod are rezistenţă internă scăzută şi timp de răspuns scurt.

În tabelul 3.3. sunt prezentaţi o serie de electrozi cu membrană lichidă de interes toxicologic.

Tabelul 3.3. ***Electrozi cu membrană lichidă de interes toxicologic***

Ion analizat	Specia ionică implicată în schimb
NO_3^-, BF_4^-	
Cl^-	R_4N^+
ClO_4^-	
Pb^{2+}, Cu^{2+}	$R\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}COO^-$
Ca^{2+}	$(RO)_2PO_2^-$

Oxizii de azot din aer se determină după oxidare la NO_3^- cu o soluție apoasă de H_2O_2 2% în care s-a barbotat aer cu debit de 2L/min. Excesul de H_2O_2 este îndepărtat prin tratare cu MnO_2, iar concentrația ionilor NO_3^- se determină la 80°C. Electrozii cu membrană lichidă pentru ionii NO_3^- au un schimbător lichid de ioni format din azotat de tetraoctil sau tetradecil amoniu, iar electrodul de referință este constituit din Ag/AgCl introdus în soluție de $NaNO_3$ 0,1 M și soluție de clor 0,5 M. Cu ajutorul unui astfel de electrod se determină oxizii de azot în concentrație de până la 5 mM.

Electrodul selectiv pentru calciu utilizează drept schimbător de ioni lichid sarea de calciu a acidului bis (2-etilhexil) fosforic dizolvată în diferiți alcooli sau a acidului didecilfosforic dizolvată în fosfonat de di- n – octilfenil.

Schimbătorul de ioni lichid trebuie înlocuit, în general, la 1 – 3 luni. De asemenea, pot avea loc pierderi ale soluției interne sau o slabă solubilizare în soluția internă a schimbătorului de ioni, care scad sensibilitatea acestor electrozi. Electrodul are un răspuns nernstian atunci când activitatea ionului de analizat are o valoare de 100 ori solubilitatea schimbătorului de ioni lichid.

Timpul de răspuns este, în soluții pure, de 30s; temperatura de lucru trebuie menținută în general între 0 – 50°C.

3.4.2.3. Electrozi cu membrană sensibili la gaze

Electrodul sensibil la gaze este reprezentat de o celulă alcătuită dintr-un electrod de referință și un electrod indicator al cărui potențial este determinat de trecerea selectivă a unui gaz printr-o membrană permeabilă. În figura 3.6. este prezentată schema unui electrod sensibil la *amoniac*.

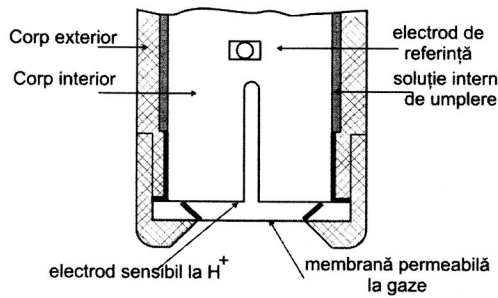


Figura 3.6. Electrod sensibil la amoniac

Amoniacul, aflat dizolvat în probă, difuzează printr-o membrană din fluorocarbon impermeabilă la apă sau electroliți, permeabilă la gaze, până când se stabilește un echilibru reversibil între concentrația amoniacului existent în probă și în soluția internă de umplere.

În soluția internă se formează ioni hidroxil prin reacția:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + HO^-$$

Când concentrația amoniacului din probă se schimbă, concentrația HO^- din soluția interioară se modifică, apărând astfel, la electrodul indicator, un nou potențial. Electrodul de amoniac se utilizează în domeniul 0,017–17000 μg/mL și este în general lipsit de interferențe. Anionii, cationii și gazele întâlnite frecvent în atmosfera zonelor industriale (ca exemplu: CO_2, SO_2, cianuri) nu interferă. Pot interfera unele amine volatile.

Un alt electrod sensibil la gaze utilizat în monitorizarea poluării industriale este cel de *oxid de azot*. Acest electrod funcționează similar cu cel sensibil la amoniac. Considerând un amestec de gaze NO și NO_2 (notat NO_x) în proba de analizat (lichidă), la echilibru se poate scrie:

$$NO_{x(aq)}^{exterior} \rightleftharpoons NO_{x(g)}^{membrana}$$

$$NO_{x(g)}^{membrana} \rightleftharpoons NO_{x(aq)}^{interior}$$

$$NO_{x(aq)}^{interior} + H_2O \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$$

Când se modifică concentrația NO_x din probă, se schimbă și concentrația internă a ionilor H^+ și în consecință se modifică și potențialul electrodului indicator. Electrodul sensibil la NO_x nu prezintă interferențe majore, dă un răspuns rapid, iar sensibilitatea față de NO_2 în apă este de până la 0,02 ppm. Cu un astfel de electrod se pot determina nitriții, nitrații și oxizii de azot prezenți în atmosfera zonelor industriale.

Electrozi similari au fost construiți pentru CO_2, SO_2 și H_2S – poluanți frecvent întâlniți în aerul locurilor de muncă.

3.4.2.4. Performanțele electrozilor ion – selectivi

Timpul de răspuns depinde de tipul electrodului: pentru electrodul de sticlă, acesta este de ordinul milisecundelor, în timp ce pentru electrozii cu membrană lichidă timpul de răspuns variază între 15 secunde și câteva minute.

Interferențele (selectivitatea) în cazul electrozilor cu membrană ion – selectivi sunt de două tipuri: interferențe de matrice și interferențe de electrod.

Interferențele de matrice se datorează prezenței în probă a unor compuși ce formează complecși cu ionul analizat. În acest sens, poate fi menționată interferența produsă de prezența ionului F^- într-o soluție acidă, în cazul utilizării electrodului selectiv pentru F^-: ionii F^- formează complecși cu ionii H^+ care maschează astfel ionii F^- de analizat.

Interferențele de electrod se referă la selectivitatea electrodului pentru un anumit ion. În acest sens, se definește un coeficient de selectivitate care indică capacitatea unui electrod de a măsura un anumit ion în prezența altor ioni.

În cazul *electrozilor cu membrană de sticlă și lichidă,* coeficientul de selectivitate, K_{ij}, este dat de relația:

$$K_{ij} = \frac{a_i}{a_j} \qquad (3.7.)$$

unde:

a_i - activitatea ionului de analizat ; a_j - activitatea ionului interferent.

De exemplu, ionii de bariu vor fi transportați prin membrana lichidă a electrodului de calciu dacă activitatea ionului de bariu este suficient de mare, iar activitatea ionului de calciu este foarte slabă.

În acest caz, potențialul de electrod este determinat, într-o mare măsură de activitatea ionului de bariu. Astfel, un coeficient de selectivitate de 0,01 arată că, în cazul unei soluții, în care $a_{Ba^{2+}}$, este de 100 ori mai mare față de $a_{Ca^{2+}}$, potențialul electrodului selectiv pentru calciu va fi determinat de concentrația bariului.

În cazul *electrozilor cu membrană solidă și de precipitat* reacțiile ce pot avea loc între unii din componenții matricei probei de analizat și suprafața membranei pot duce la scăderea (sau pierderea) selectivității membranei pentru ionul de analizat. În acest caz, coeficientul de selectivitate, K_{ij}, este determinat de produsele de solubilitate S_{ji}, S_{jk}, ale precipitatelor formate de anioni cu cationul din membrana solidă:

$$K_{ik} = \frac{S_{ji}}{S_{jk}} \qquad (3.8.)$$

Un exemplu în acest sens îl constituie interferența ionului SCN^- în cazul determinării ionului Br^-. În acest caz, dacă raportul activității ionilor SCN^- și Br^- este mai mare decât raportul produselor de solubilitate ale tiocianatului de argint și bromurii de argint, adică:

$$\frac{a_{SCN^-}}{aBr^-} > \frac{S_{AgSCN}}{S_{AgBr}},$$

va avea loc reacția:

$$SCN^- + AgBr(s) \rightarrow AgSCN(s) + Br^-$$

care va duce la scăderea selectivității membranei electrodului selectiv pentru ionul Br^-.

Până în prezent s-au realizat electrozi de membrană selectivi pentru o serie de ioni de interes toxicologic (exceptând H^+): F^-, Cl^-, Br^-, I^-, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, BF_4^-, Pb^{2+}, Ag^+, CN^-, SCN^-, SO_4^{2-}, SiF_6^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-, S^{2-} cât și pentru o serie de noxe gazoase des întâlnite în atmosfera zonelor industriale: NO, NO_2. CO_2, SO_2, H_2S, NH_3.

Organismele internaţionale *(National Institute of Occupational Safety and Health şi Occupational Safety and Health Act)* recomandă metoda electrozilor ion – selectivi drept metodă standard pentru determinarea unei serii de poluanţi atmosferici: clorura de amoniu, trifluorura de bor, fluorura de carbonil, trifluorura de clor (ClF_3), cianuri, acid fluoroboric, fluoruri, halogeni, acid clorhidric, acid cianhidric, acid fluorhidric, fluorura de percloril, hexafluoroaluminat de sodiu.

3.4.3. METODA POTENŢIOMETRICĂ DIRECTĂ ŞI METODA POTENŢIOMETRICĂ INDIRECTĂ

Existenţa unei relaţii între potenţialul electrodului şi activitatea ionilor din soluţie permite efectuarea determinărilor analizei potenţiometrice directe.

Aceste măsurări directe sunt folosite pe scară largă într-un singur caz, şi anume în determinarea concentraţiei ionilor de hidrogen (măsurări de pH).

În celelalte cazuri, metoda potenţiometrică de analiză este folosită la *determinarea punctului de echivalenţă al reacţiei de titrare.*

Titrarea potenţiometrică şi pH-metria sunt două metode, care se bazează pe determinări de f.e.m. Deosebirea principală între potenţiometrie şi pH-metrie constă în faptul că potenţiometria foloseşte determinare f.e.m. pentru aflarea punctului de echivalenţă al unei reacţii, în timp ce pH-metria foloseşte determinările de f.e.m. pentru măsurarea directă a activităţii ionilor de H^+. Din această cauză, în potenţiometrie nu mai este necesară calcularea potenţialelor de electrod separat, în timp ce, în pH-metrie, aceste calcule sunt necesare.

Folosirea măsurătorilor de f.e.m. se face pentru stabilirea punctului de echivalenţă, permiţând înlocuirea indicatorilor de culoare, care nu pot fi folosiţi în soluţiile colorate sau tulburi.

În cazul potenţiometriei directe, f.e.m. a pilei, formate între electrodul specific ionului de dozat şi electrodul de referinţă, este măsurată cu ajutoru' unui voltametru electronic cu impedanţă mare de intrare.

Scala unor astfel de potenţiometre este etalonată direct în unităţi de pH. aparatele fiind denumite, deci *pH – metre.*

În cazul titrărilor potenţiometrice se înregistrează potenţialul electrodului de lucru sau derivata întâia, a doua sau a treia a acestui potenţial, în funcţie de volumul de titrant adăugat (fig. 3.7.).

Din curba de titrare, se poate observa punctul de echivalenţă, respectiv se poate calcula concentraţia necunoscută.

Pentru calcul se stabileşte mai întâi titrul soluţiei, folosind un oţel sau o fontă etalon (cu concentraţia cunoscută în elementul de dozat, M).

Se calculează, astfel:

$$T_M = \frac{c \cdot m}{V} \cdot 100 \qquad (3.9.)$$

unde:

T_M – titrul exprimat în g/cm^3;

c – conținutul de metal, M, de dozat, în oțelul sau fonta etalon, în % ;

m – masa probei luată pentru determinare, în g;

V – volumul soluției de reactiv folosit la titrarea probei de analizat, în cm^3.

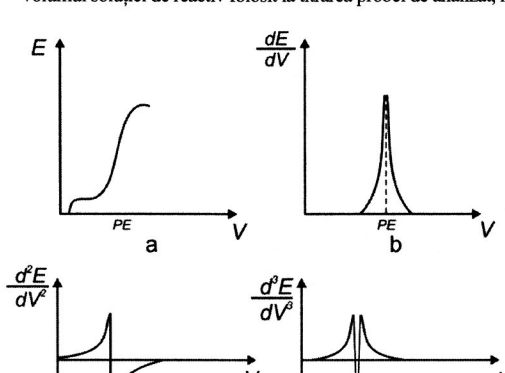


Figura 3.7. Curbe de titrate potențiometrice:
a) curba normală;b) derivata întâia;c) derivata a doua d) derivata a treia

Sfârșitul titrării se stabilește deci, potențiometric, iar conținutul de metal de dozat se calculează cu formula.

$$M\% = V \cdot T_m \cdot \frac{100}{m} \qquad (3.10.)$$

unde:

V – volumul soluției de reactiv, în cm^3;

T_m – este concentrația elementului, M, de dozat, în etalon, în g/cm^3;

m – masa probei luată în lucru, în g.

În cazul titrării automate, adaosul de reactivi se face cu ajutorul unei biurete, acționată cu un motor și a unui înregistrator sincronizat cu acesta.

Schema de principiu a unui potențiometru modern cu citire directă este redată în figura 3.8.

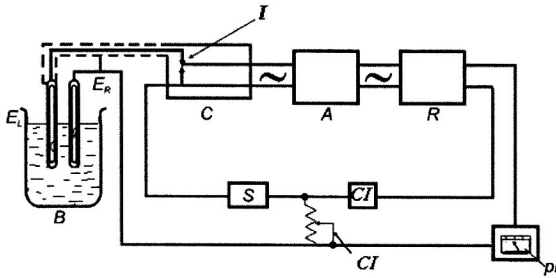


Figura 3.8. Schema de principiu a unui potenţiometru electronic:
E_L – electrodul de lucru; E_R – electrodul de referinţă; I – întrerupător;
C – convertizor (= → ~); A – amplificator; R – rectificator (~ → =);
S – etalon; CI – conexiune inversă; CT – compensator de temperatură;

F.e.m. a pilei galvanice, B, este transformată în tensiune alternativă, care este amplificată şi redresată. Această tensiune este indicată de aparatul de măsurat.

Potenţiometrul automat, are un dispozitiv automat de introducere a titrantului şi dispozitivul de înregistrare al curbei de titrare. Dispozitivul de adăugare a titrantului este fie o seringă al cărui piston este împins cu o viteză constantă, fie o micropompă.

Acest dispozitiv trebuie să permită adaosul continuu al titrantului cu una din vitezele alese, precum şi schimbarea automată a vitezei de titrare în apropierea punctului de echivalenţă.

Pentru obţinerea unor curbe de titrare exacte, este necesar ca electrozii să atingă potenţialul lor de echilibru şi ca soluţia din vecinătatea electrozilor, să aibă o compoziţie omogenă cu cea a soluţiei din vasul de titrare.

3.4.4. DETERMINAREA POTENŢIOMETRICĂ A UNOR ELEMENTE DE ALIERE DIN FONTE ŞI OŢELURI

3.4.4.1. Determinarea conţinutului de arsen

Proba se dizolvă în amestec de acizi (3 părţi HCl + 1 parte HNO_3). Arsenul se separă prin distilare în mediu de HCl, în prezenţă de KBr şi $(NH_4)_2SO_4$. În distilat, arsenul se titrează potenţiometric cu soluţie de $KBrO_3$:

$$3H_3AsO_3 + KBrO_3 \rightarrow 3H_3AsO_4 + KBr$$

până la obținerea saltului de potențial, folosind un electrod indicator de Pt și un electrod saturat de calomel.

3.4.4.2. Determinarea conținutului de cobalt

Proba de analizat se dizolvă în amestec de acizi ($HCl + HNO_3 + HClO_4$).

În soluția obținută, se adaugă citrat de amoniu și NH_3, și un volum cunoscut de soluție de $K_3[Fe(CN)_6]$ în exces. Ionii Co^{2+} sunt oxidați la Co^{3+} prin folosirea unei cantități echivalente de fericianură de potasiu care trece în ferocianură:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + [Co^{2+}(citrat)_n]^{2+} \rightarrow [Co(citrat)_n]^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Excesul de fericianură de potasiu se titrează cu soluție de sare de cobalt de normalitate cunoscută, determinându-se astfel conținutul de cobalt din probă.

3.4.4.3. Determinarea conținutului de crom

Proba de oțel sau fontă se dizolvă în amestec de acizi ($H_2SO_4 + H_3PO_4$), când cromul trece sub formă de ioni trivalenți:

$$2Cr_2C_2 + 6H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 4C + 6H_2$$

Cr^{3+} se oxidează apoi la Cr^{6+} cu $(NH_4)_2S_2O_8$ în prezență de $AgNO_3$:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 8H_2O \rightarrow 2H_2CrO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6H_2SO_4$$

H_2CrO_4 format este redus prin titrare potențiometrică cu o soluție de $FeSO_4$ de titru cunoscut:

$$2H_2CrO_4 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O$$

Punctul de echivalență se pune în evidență potențiometric.
Se folosește un electrod indicator de platină, iar electrodul de referință este de calomel.

3.4.4.4. Determinarea conținutului de mangan

Proba se dizolvă în HNO_3, rezultă Mn^{2+} care se oxidează la Mn^{3+} prin titrare potențiometrică cu $KMnO_4$, în soluție concentrată de pirosulfat de sodiu, la pH = 7:

$$4Mn(NO_3)_2 + KMnO_4 + 8HNO_3 \rightarrow 5Mn(NO_3)_3 + KNO_3 + 4H_2O$$

3.4.4.5. Determinarea conținutului de nichel

Proba cântărită se dizolvă în 30cm^3 amestec de acizi: 2 litri HNO_3 , 1+1, se amestecă cu 100 cm^3 H_2SO_4, 1+3.

Se încălzește apoi pentru îndepărtarea vaporilor nitroși, se răcește și se diluează cu 40cm^3 apă. În soluție, se adaugă 40 cm^3 tartrat de amoniu, 20 cm^3 $AgNO_3$ 4%, soluție de NH_3 (d=0,91), până la un miros slab amoniacal, apoi paharul se așează pe stativul de titrare, introducându-se electrozii și agitatorul în soluție. Nichelul bivalent se titrează cu soluție de KCN (5g KCN dizolvat în 1000 cm^3 apă).

Deoarece cuprul și cobaltul se titrează cu KCN împreună cu nichelul, trebuie făcută corecția corespunzătoare în funcție de conținutul acestora în probă. În oțelurile obișnuite, de obicei cobaltul lipsește, iar cuprul nu depășește 0,10-0,15%; în consecință, din rezultatul obținut se scade 0,1% drept corecție pentru cupru.

3.4.4.6. Determinarea conținutului de vanadiu

Se bazează pe oxidarea vanadiului tetravalent, aflat în soluție la vanadiu pentavalent, cu permanganat de potasiu la temperatura camerei. Cromul prezent în soluție în aceste condiții, nu va fi oxidat de către $KMnO_4$. Excesul de $KMnO_4$ este redus cu $H_2C_2O_4$.

Vanadiul pentavalent este redus apoi prin titrare potențiometrică cu o soluție de sulfat feroamoniacal:

$$5V^{4+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5V^{5+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$V^{5+} + Fe^{2+} \rightarrow V^{4+} + Fe^{3+}$$

3.5. ANALIZA POLAROGRAFICĂ

3.5.1. PRINCIPII TEORETICE

Principiul polarografiei constă în realizarea unei electrolize la un potențial ce crește constant în timp, utilizând un catod (sau anod) total polarizabil (electrodul picător de mercur) și un anod (sau catod) nepolarizabil (electrodul de calomel saturat). Electrodul total polarizabil este de obicei catodul.

Parametrii fundamentali caracteristici ai metodei sunt: concentrația soluției, potențialul aplicat catodului și curentul ce trece prin celulă. Teoria polarografică stabilește relații între acești parametri.

În polarografie se măsoară intensitatea curentului ce trece prin celula de electroliză, în timp ce i se aplică un potențial uniform variabil (crescător). Tensiunea totală la bornele celulei este:

$$E_t = E_a - E_c + IR = P + I \cdot R \qquad (3.11)$$

unde:

$E_a - E_c = P$ – polarizare (egală cu f.e.m. inversă a celei aplicate);

$I \cdot R$ – căderea de potențial pe celulă, ce devine neglijabilă atunci când, prin adăugarea unui electrolit indiferent, crește conductibilitatea soluției de analizat.

În aceste condiții, polarizarea electrozilor devine egală cu tensiunea aplicată:

$$E_t = E_a - E_c = P$$

De fapt, potențialul aplicat la electroliză se regăsește cu semn schimbat numai în potențialul electrodului polarizabil, deoarece anodul nepolarizabil are potențialul considerat constant, arbitrar zero (E_a = 0) și astfel polarizarea catodului devine egală chiar cu potențialul aplicat:

$$E_t = P = -E_c$$

Deci, prin metoda analizei polarografice, se măsoară polarizarea catodului la trecerea unui curent continuu prin soluția care conține ionii metalelor de determinat. Când potențialul catodic atinge o anumită valoare (potențial de descărcare), ionii de metal încep să se reducă. La atingerea potențialului de descărcare, intensitatea curentului crește brusc.

Acest potențial, *potențialul de reducere* depinde de natura ionului metalic și de concentrația lui.

Când tensiunea atinge valoarea la care se poate reduce unul din ionii metalelor care se află în soluție, intensitatea curentului crește atingând valoarea limită. În acest moment al electrolizei, intensitatea curentului rămâne constantă (deși tensiunea crește continuu) deoarece trecerea curentului se face numai prin difuzia ionilor de redus care vin din regiuni mult mai concentrate ale electrolitului.

Se stabilește un echilibru: câți ioni se reduc pe picătura de mercur, tot atâția se apropie de suprafața ei, din electrolit, în urma difuziunii. Cu alte cuvinte, intensitatea curentului depinde de numărul de ioni de redus care în unitatea de timp ajung în apropierea catodului, din cauza difuziunii. Acest curent se numește *curent limită de difuziune*.

Valoarea curentului de difuzie este deci în funcție de concentrația ionilor metalici care urmează să se reducă din soluție.

Curbele variației intensității curentului în funcție de potențialul variabil aplicat electrozilor s-au denumit *polarograme*, iar aparatele care permit înregistrarea automată a acestora, *polarografe*.

Forma generală a curbei intensității în funcție de tensiunea, E, a polarogramei se prezintă în figura 3.9. Pentru anumite valori ale diferenței de potențial, se observă o creștere liniară a intensității curentului, iar pentru alte valori, intensitatea rămâne constantă, deoarece în acest caz transportul de curent este determinat numai de viteza cu care difuzează ionii spre electrod în soluție.

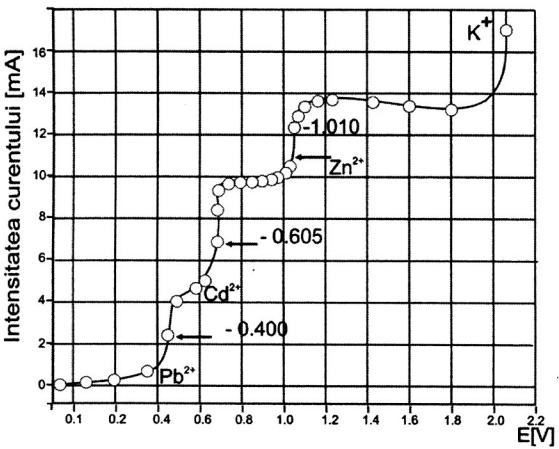


Figura 3.9. Caracterul general al curbelor polarografice

Tot timpul cât unul dintre ioni se depune, intensitatea rămâne constantă până la epuizarea totală a acestora, după care intensitatea crește brusc. Dacă soluția conține mai multe specii de ioni și potențialul este mărit progresiv, începe să se depună un alt ion cu potențial de reducere mai negativ. Intensitatea curentului crește câtva timp progresiv, până se atinge un al doilea curent de difuzie, când intensitatea rămâne constantă.

În polarogramă fenomenul se manifestă prin apariția unor „unde" sau trepte. Se definește ca *potențial de semiundă*, potențialul măsurat la Id/2, unde Id este intensitatea curentului de difuzie. Evaluarea lui, constituie baza analizei polarografice calitative (fig.3.10.). Inflexiunea undei polarografice este un indice calitativ care permite să se determine metalul depus la catod, fiecare metal fiind caracterizat printr-o valoare proprie a potențialului de semiundă.

Cum difuzia depinde de concentrația ionilor din soluție, înălțimea undei polarografice (adică diferența între intensitatea curentului de difuzie și curentul corespunzător începutului undei, fig. 3.10.), constituie baza analizei cantitative.

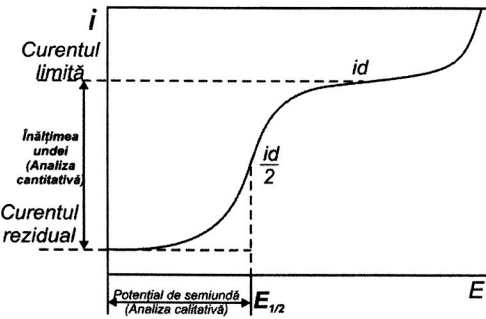


Figura 3.10. Forma general a polarogramei

3.5.2. ANALIZA POLAROGRAFICĂ CALITATIVĂ

Substanța de analizat se aduce în soluție, apoi i se adaugă, de la caz la caz, electrolit suport, supresor de maxim, agenți de complexare etc., după care se trasează polarograma propriu-zisă.

În cazul când în soluție se găsesc două substanțe polarografice active, acestea conduc, în general, la obținerea a două unde. Pentru determinarea naturii ionilor de determinat, este necesară găsirea potențialului de semiundă, valoare caracteristică a unui anumit proces electrochimic.

În cazul analizei mai multor specii ionice, dacă una dintre acestea se găsește în concentrație mult mai mare decât celelalte și are un potențial de semiundă mai pozitiv, aceasta îngreunează mult determinarea speciilor ionice care sunt în cantități mici față de cele de bază. Astfel, de exemplu, la analiza unui oțel, în soluție se va găsi o concentrație ridicată de ioni ferici care au $E_{1/2} = -0{,}12$ V și practic nu mai pot fi determinate alte componente.

Pentru evitarea unor astfel de neajunsuri se separă componentul care interferă sub forma unui compus greu solubil. De exemplu, Fe^{3+} prin precipitare cu NH_3 și NH_4Cl la $Fe(OH)_3$, care se îndepărtează prin filtrare, iar Cu^{2+}, Ni^{2+} și alte elemente ce trec sub formă de complecși solubili, pot fi polarografiați obișnuit. O altă condiție necesară pentru interpretarea corectă a polarogramei este aceea că în cazul mai multor componente, potențialul de semiundă al acestora trebuie să difere cu minimum 200 mV.

În caz contrar, treptele polarografice se contopesc de obicei într-una singură şi se obţin rezultate eronate. Pentru a înlătura acest neajuns, se procedează la mărirea rezoluţiei, de obicei prin introducerea unui agent de complexare. La alegerea acestuia se ţine seama de stabilitatea complecşilor care se formează, respectiv se caută ca valorile constantelor de stabilitate să difere cât mai mult.

Un exemplu reprezentativ este reducerea cobaltului şi nichelului care în soluţii de HCl 1M au valori ale potenţialelor de semiundă foarte apropiate: $E_{1/2}(Co) = -1{,}2$ V şi $E_{1/2}(Ni) = -1{,}1$ V. Adăugând soluţiei drept agent de complexare soluţia de NaSCN 2N, se poate determina nichelul chiar şi în prezenţa unei cantităţi mari de cobalt, deoarece în aceste soluţii $E_{1/2}(Ca) = -1{,}03$ V, iar $E_{1/2}(Ni) = -0{,}70$ V.

O altă cale de înlăturare a interferenţelor este reducerea elementului deranjant la o valenţă inferioară, pentru care potenţialul de semiundă este mai negativ. De exemplu, plumbul şi zincul nu pot fi determinate în prezenţa unor cantităţi mari de Fe^{3+}($E_{1/2} = -0{,}12$ V), dar se pot determina după reducerea la Fe^{2+} pentru care $E_{1/2} = -1{,}35$ V.

După înlăturarea interferenţelor respective se trasează experimental, curbele i = f(E) în intervalul 0 – 2 V (interval în care se reduc aproape toate elementele), după care se determină potenţialul de semiundă, în funcţie de care se identifică elementul respectiv pe baza datelor din tabele.

3.5.3. ANALIZA POLAROGRAFICĂ CANTITATIVĂ

Se bazează pe relaţia 3.12. din care rezultă proporţionalitatea dintre curentul mediu de difuziune şi concentraţia speciei electroactive

$$id = 607 \cdot n \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \qquad (3.12.)$$

unde:

id – intensitatea curentului de difuzie, $-\mu A$;

n – numărul de electroni participanţi la procesul electrochimic;

C – concentraţia ionilor, milimoli/L;

D – constanta de difuzie a ionilor, cm^3/s;

m – debitul de scurgere al mercurului din capilar, mg/s;

t – timpul de picurare, s.

Termenul $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ se numeşte *constanta capilarei.*

Dacă se introduc într-o constantă, toate mărimile ce depind de condiţiile experimentale, se obţine:

$$i_d = k \cdot C \qquad (3.13.)$$

k este constanta curentului de difuzie, iar C- concentrația ionilor de determinat. Apare deci, o relație liniară între intensitatea curentului de difuziune și concentrația ionilor care se reduc, condiționată de deplasarea acestora sub influența unui gradient de concentrație, obținut prin difuziune pură și nu prin migrare sub influența câmpului electric.

În practica analizei cantitative, determinarea speciei electroactive se poate efectua prin următoarele procedee: metoda comparației, metoda curbelor de etalonare și metoda adaosurilor.

3.5.4. APLICAȚII ANALITICE. DETERMINAREA UNOR ELEMENTE DE ALIERE

Prin metoda polarografică se pot determina din aliaje următoarele elemente: Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Nb, Pb, Sn, Sb, As, Ti, W, Zn, Zr etc.. Dintre acestea se va prezenta determinarea polarografică a aluminiului.

3.5.4.1. Determinarea conținutului de Al

Determinarea polarografică a Al este dificilă. În mediu alcalin, aluminiul nu se poate reduce pe catod picător de mercur, iar sărurile de aluminiu hidrolizează în mediu neutru.

În mediu acid, treapta reducerii aluminiului apare la aproximativ – 1,7 V, iar potențialul de semitreaptă nu este constant și se deplasează cu aproximativ 100 mV spre valori mai negative, când pH – ul se reduce cu o unitate.

Soluțiile de analizat trebuie să aibă, în consecință, o aciditate astfel aleasă, încât să nu se producă hidroliza, dar nu trebuie să fie nici atât de acide încât treapta hidrogenului să se suprapună peste cea a aluminiului. Se recomandă menținerea pH – ului în intervalul 3,25 – 4,20.

Determinarea Al din oțel, după extracția Fe^{3+} cu eter

Se cântăresc cca 0,5g oțel cu precizie de 0,0001 g, se dizolvă în 10cm^3 HCl 8M, se oxidează fierul mai întâi cu perhidrol și apoi cu $KClO_4$. Soluția se evaporă la sec, se usucă în etuvă la 130°C, pentru a separa acidul silicic într-o formă ușor filtrabilă. Reziduul se dizolvă într-o cantitate mică de HCl și soluția se diluează cu apă; acidul silicic se separă prin filtrare; filtrul se spală cu apă acidulată și filtratul se concentrează la 2 – 5 cm^3. Se adaugă 30 cm^3 HCl 8M și se agită cu eter, în care trece numai $FeCl_3$.

După ce coloranția galben – verde a soluției apoase a dispărut aproape complet, se adaugă 5 cm^3 H_2O_2 3% și 5 cm^3 HCl 8M, agitându-se în continuare, până ce soluția apoasă se decolorează aproape complet.

Se îndepărtează partea eterică în pâlnia de separare, iar soluția apoasă se concentrează și apoi se aduce într-un balon cotat de 100 cm^3 la care se adaugă

20 cm^3 LiCl şi câteva picături de metiloranj şi se neutralizează cu soluţia de LiOH până la virajul indicatorului.

Se adaugă 2 cm^3 HCl 0,1 M şi se completează cu apă la semn. Se agită şi se efectuează analiza polarografică la 1V. Metoda se aplică pentru un conţinut de Al de la 0,01% până la 2%.

Determinarea aluminiului din oţel, după separarea Fe^{3+} ca $Fe(OH)_3$

Se cântăreşte cca 1g de şpan cu precizie analitică şi se dizolvă într-un balon cotat de 100 cm^3 cu 30 cm^3 HCl 4M. După răcire, se adaugă 5 cm^3 perhidrol, iar excesul se descompune prin fierbere. Se precipită apoi fierul cu 20 cm^3 NaOH 10 M.

După o fierbere de 5 minute, soluţia se completează cu apă distilată, se agită şi se filtrează printr-un filtru curat şi uscat. Din filtrat se măsoară 50 cm^3 într-un balon cotat de 100 cm^3, se acidulează slab cu HCl 5M folosind metiloranj drept indicator. Soluţia răcită se neutralizează cu o cantitate corespunzătoare de NaOH 1M şi HCl 0,3M până când culoarea indicatorului se schimbă în roşu.

Soluţia se acidulează cu 0,5 cm^3 HCl 0,3M, iar după adăugarea a 5 cm^3 gelatină neutră 0,5%, se completează cu apă la semn. În soluţia obţinută se determină aluminiul, polarografic. Metoda se aplică pentru un conţinut de aluminiu de la 0,01% până la 0,3%.

Determinarea indirectă a aluminiului cu Solocrom Violet R.S.

La o soluţie de aluminiu introdusă într-un balon cotat de 50 cm^3 se adaugă NaOH până la apariţia precipitatului de $Al(OH)_3$, care se dizolvă cu soluţia de $HClO_4$ 2N şi apoi se mai adaugă 2 cm^3 în exces. La soluţia astfel obţinută se adaugă 4 cm^3 CH_3COONH_4 2,5N şi 15 cm^3 soluţie Solocrom Violet R.S.
(5 – sulfo – 2 – hidroxi α benzen azo – β – naftol, sare de sodiu).

Soluţia din balon se încălzeşte la 60° – 70° C, se răceşte, se adaugă Na_2SO_3 3% pentru dezoxigenare şi apoi se aduce la semn tot cu soluţie de Na_2SO_3. Se trasează polarograma şi se obţin două trepte de reducere: prima pentru excesul de colorant, iar a doua pentru complexul de aluminiu cu colorantul, care apare la – 0,2 V (vs. ESC) la pH = 4,5.
Alt reactiv folosit în aceleaşi condiţii pentru determinarea polarografică a aluminiului este Supercrom Garnet Y.

Determinarea aluminiului din aliaje de magneziu

Se cântăresc 0,2 – 0,5 g aliaj cu precizie de 0,0001g, se dizolvă într-un mic exces de HCl 2M, se evaporă şi după adăugarea albastrului de bromfenol se neutralizează cu $Ca(OH)_2$, până când coloraţia galbenă ajunge la verde deschis. Soluţia se completează cu apă distilată într-un balon cotat de 100 cm^3. O parte din soluţie se analizează polarografic, în atmosferă de hidrogen la 1,5 V.

3.6. VOLTAMETRIA

3.6.1. PRINCIPII TEORETICE

Voltametria, în interpretarea actuală a noțiunii, reprezintă denumirea comună a mai multor tehnici electroanalitice cu ajutorul cărora se studiază compoziția și proprietățile fizico – chimice ale soluțiilor și topiturilor, prin înregistrarea și interpretarea curbelor intensitate – potențial, i = f(E), cunoscute și sub denumirea de *voltamograme*, obținute cu un electrod de lucru ales potrivit (staționar, rotitor sau cu suprafață continuu reînnoibilă), în soluții liniștite (transport de masă exclusiv prin difuzie), sau în soluții agitate (transport de masă prin difuzie și convecție).

Voltametria reprezintă o categorie de tehnici electroanalitice puternice și multilaterale care oferă o înaltă sensibilitate, selectivitate și precizie, cu o instrumentație relativ ieftină, cu aplicabilitate într-o multitudine de domenii.

Pe de altă parte, voltametria reprezintă o clasă de tehnici electroanalitice în care intensitatea curentului de electroliză generat la suprafața unui electrod de lucru este măsurată ca o funcție de răspuns al acestuia la potențialul aplicat ca semnal de excitare a sistemului electrochimic abordat.

Cerințele pentru determinarea de specii chimice la concentrații mici și foarte mici (la nivel de sub ppb), din probe tot mai complexe, au fost în continuă creștere în ultimii 25 – 30 ani.

Cunoașterea efectelor, adesea toxice, ale unor astfel de elemente prezente la nivel de urme în alimente, apă potabilă etc., a dus la instituirea unei legislații specifice și la crearea de programe pentru urmărirea și asigurarea calității producției industriale.

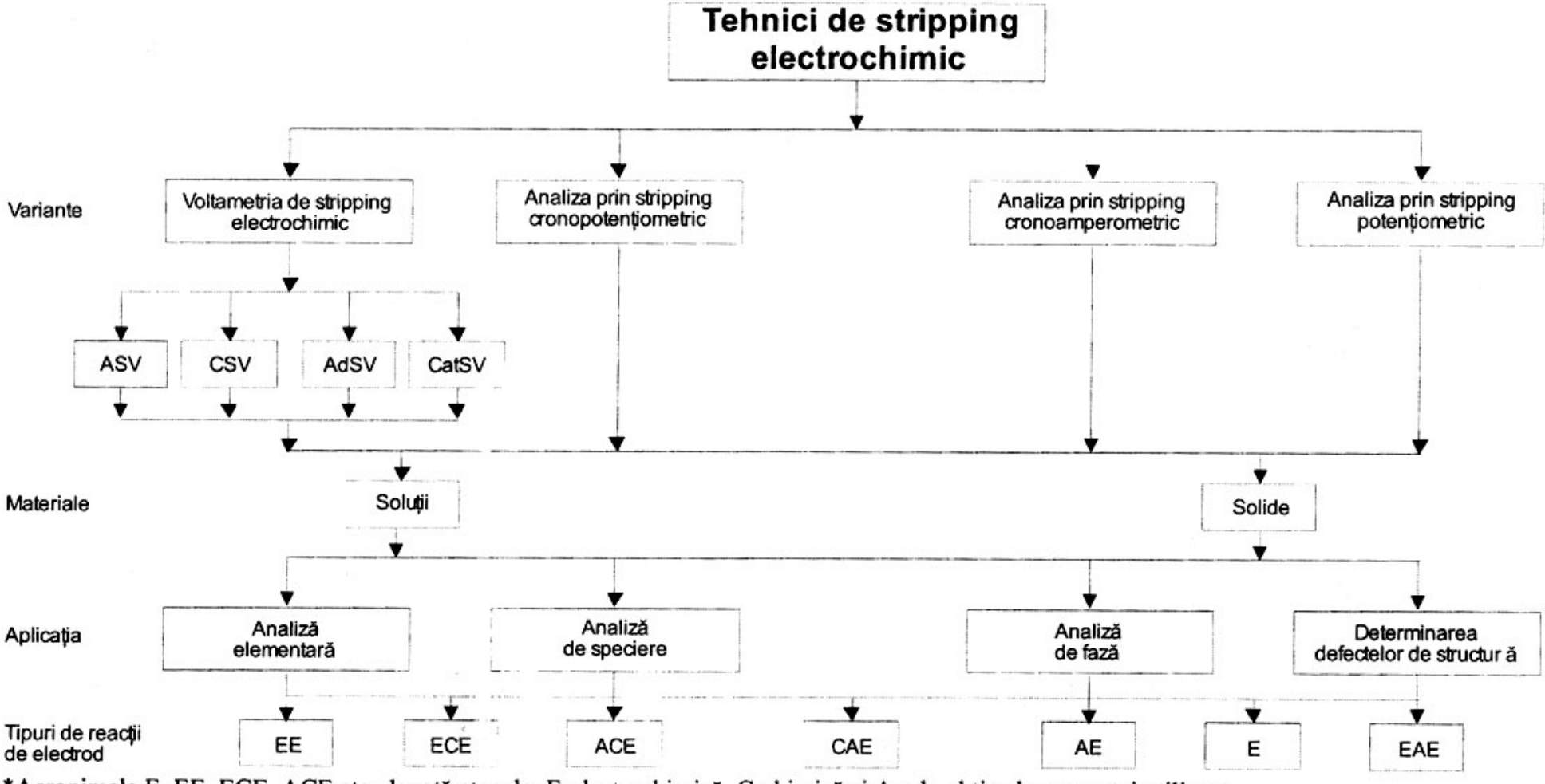
Deși pentru analiza de urme au fost și sunt utilizate în continuare un număr mare de tehnici analitice (spectrometria de emisie, absorbție, fluorescență atomică în vizibil și ultraviolet, spectrometriile de raze X, analiza prin activare cu neutroni etc.), factori cum ar fi costul ridicat al instrumentației, prepararea extensivă a probelor și selectivitatea limitată, reduc aplicabilitatea acestor tehnici când sunt folosite la analiza de urme multicomponent în probe cu matrice complexă.

Tehnicile electroanalitice sunt larg utilizate în studiile științifice, dar și de monitorizare a producției industriale și a mediului. Unele dintre cele mai răspândite tehnici electroanalitice sunt cele voltametrice sau polarografice care permit determinarea unui număr mare de ioni metalici și de compuși organici cu o limită de detecție de $10^{-5} - 10^{-7}$ mol $\cdot L^{-1}$.

Ideea exprimată de către Barker în 1952, referitoare la posibilitatea preconcentrării analiților pe un electrod în vederea coborârii limitei de detecție s-a dovedit a fi extrem de fructuoasă.

Această abordare s-a dovedit a fi una dintre cele mai raționale căi de revigorare a polarografiei și a servit ca punct de plecare într-o nouă direcție, denumită *tehnici de stripping electrochimic.*

Tehnicile voltametriei de stripping electrochimic au fost utilizate în analiza de urme cu multă ușurință și succes într-o varietate de aplicații analitice (fig. 3.11.).



*Acronimele E, EE, ECE, ACE etc. denotă etapele: E-electrochimică, C-chimică şi A-adsorbție ale secvenței utilizate

**ASV-voltametrie de stripping anodic; CSV-voltametrie de stripping catodic; AdSV-voltametrie de stripping adsorbtiv; CatSV-voltametrie de stripping catalitic

Figura 3.11. Variante ale analizei prin stripping electrochimic, domenii de aplicabilitate şi tipuri de reacții de electrod folosite

Această familie de tehnici electrochimice este capabilă să identifice şi să cuantifice componenţii în stare de urme, de la 10^{-5} la 10^{-10} mol $\cdot$ L^{-1}, cu selectivitate şi sensibilitate maxime.
Analiza prin stripping electrochimic a atins în ultimii ani un grad de interes neobişnuit, întrucât este cea mai sensibilă tehnică electrochimică disponibilă în mod curent.

O creştere a sensibilităţii, respectiv o coborâre a limitei de detecţie a tehnicilor polarografice şi voltametrice, s-a putut obţine cu ajutorul unei tehnici experimentale care, simultan reduce valoarea zgomotului, i_c şi amplifică valoarea semnalului analitic de interes, i_f. O asemenea tehnică este cunoscută sub denumirea de *voltametrie de stripping electrochimic* sau *voltametrie cu redizolvare electrochimică*, care comportă, în principiu, parcurgerea a trei etape importante.

Prima etapă constă în concentrarea analitului prin următoarele modalităţi:
- formarea de amalgame;
- formarea de compuşi solizi;
- formarea de straturi adsorbite.

A doua etapă o constituie perioada de echilibrare a sistemului, iar în a treia etapă se dizolvă depozitul format şi se măsoară intensitatea curentului de dizolvare. Există mai multe variante ale voltametriei de stripping electrochimic, după cum se observă din figura 3.11.

În general, aceste tehnici voltametrice de stripping electrochimic sunt denumite fie *anodice*, fie *catodice*, în funcţie de caracterul procesului de stripping (redizolvare), care poate să fie o reacţie de oxidare sau una de reducere. De asemenea, trebuie precizat că voltametria de stripping se poate realiza în două moduri.

Primul mod implică electroliza completă a analitului din soluţia de analizat şi înregistrarea intensităţii curentului de dizolvare într-un interval de timp necesar dizolvării complete a depozitului format. Acest mod de lucru asigură o foarte bună precizie şi acurateţea rezultatelor experimentale în condiţii favorabile, dar prezintă dezavantajul de a fi destul de lent.

Al doilea mod de lucru este frecvent utilizat în prezent, acesta preconizând ca preelectroliza să se realizeze în condiţii reproductibile pentru un interval de timp, astfel încât cantitatea de substanţă depozitată pe suprafaţa electrodului să fie o fracţiune reproductibilă din cantitatea totală de analit existentă iniţial în soluţie.

Reacţiile de electrod utilizate în tehnicile de stripping electrochimic sunt prezentate în figura 3.11., ca o combinare a diferitelor etape: electrochimică, chimică şi adsorbţie/desorbţie. O etapă dată (reacţii) sau o combinare a acestora este utilizată pentru concentrarea (acumularea substanţelor) electroactive.

Marea varietate a reacţiilor de electrod, a materialelor electrodice (inclusiv solidele studiate), design–ul electrozilor şi condiţiile de polarizare determină un domeniu larg al aplicaţiilor tehnicilor de stripping electrochimic.

Avantajele esenţiale ale tehnicilor de stripping electrochimic faţă de alte tehnici utilizate în determinarea concentraţiilor la nivel de urme ale speciilor chimice anorganice şi organice în soluţiile de analizat şi studiul solidelor sunt:

– posibilitatea determinării unui număr considerabil (aproximativ 40) de elemente chimice ale sistemului periodic şi a unui mare număr de substanţe organice;

– limite de detecţie coborâte ce ating $10^{-9} - 10^{-10}$ mol·L^{-1}, pentru unele elemente (Cd, Bi, Tl, Pb, Ni) şi substanţe organice;

– posibilitatea determinării corelaţiei compoziţie – proprietate, pentru substanţe solide şi materialele analizate, precum şi particularităţile studiului structural ale acestor entităţi;

– uşurinţa computerizării şi automatizării procedeelor analitice;

– simplitatea relativă şi preţul de cost coborât al instrumentaţiei utilizate în tehnicile de stripping electrochimic.

3.6.2. APLICAŢII ALE UNOR TEHNICI DE STRIPPING ELECTROCHIMIC

În continuare vor fi discutate aplicaţiile unora dintre tehnicile de stripping electrochimic amintite în schema din figura 3.11.

3.6.2.1. Voltametria de stripping anodic (ASV)

Este utilizată pentru determinarea cationilor metalici uşor solubili în mercur (tabelul 3.4.). Metalul format din ionii metalului pe durata electroreducerii se dizolvă în picătura sau în filmul de mercur; el este apoi redizolvat anodic şi se înregistrează intensitatea curentului anodic de redizolvare, parcurgând trei etape: concentrarea, echilibrarea şi stripping–ul (redizolvarea).

Tabelul 3.4. ***Solubilităţile unor metale în mercur***

Elementul	Solubilitatea în Hg, % atomice	Elementul	Solubilitatea în Hg, % atomice
Ag	0,066	Mg	2,500
Al	0,015	Mn	0,007
Au	0,133	Na	4,800
Ba	0,480	Ni	0,0021
Bi	1,100	Pb	1,800
Cd	10,000	Ru	0,013
Co	0,0003	Pt	0,100
Cu	0,006	Sb	0,000047
Ga	3,600	Sn	1,260
In	70,000	Tl	43,000
K	2,000	Zn	5,830

Ionii metalelor (în special cei ai metalelor slab solubile în mercur) pot fi reduşi la metal şi depozitaţi sub forma unui film metalic pe un electrod confecţionat dintr-un material inert potrivit ales (electrozi din metale nobile, electrozi din grafit sau din alte specii de cărbune).

Acest procedeu este mai frecvent folosit pentru determinarea metalelor nobile, a mercurului şi a metalelor care nu formează amalgame cu mercurul. Metalele, care în mod curent sunt determinate prin voltametrie de stripping anodic, sunt: Sb, As, Bi, Cd, Cu, Ga, Au, In, Hg, Tl, Zn, Mn.

3.6.2.2. Voltametria de stripping catodic (CSV)

Este folosită, în general, la determinarea a numeroşi compuşi anorganici şi organici, care formează săruri greu solubile cu materialul din care este confecţionat electrodul.

Aplicarea unui potenţial pozitiv (anodic) de depunere (concentrare) electrodului de lucru, în prezenţa unor astfel de compuşi, conduce la formarea unei pelicule (film) greu solubile pe suprafaţa electrodului.

Reacţiile implicate în etapa de depunere (concentrare) pot fi prezentate astfel:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^{-}$$

$$M^{z+} + A^{z-} \rightarrow MA$$

unde: M – metalul din care este confecţionat electrodul;

A^{z-} – specia de analizat (analitul);

MA – compusul greu solubil care formează o peliculă subţire pe suprafaţa electrodului.

De exemplu, la preconcentrarea ionilor de halogenură pe electrozi de mercur şi respectiv argint, au loc următoarele reacţii:

$$2Hg + 2X^- \rightarrow Hg_2X_2 + 2e^-$$
$$Ag + X^- \rightarrow AgX + e^-$$

Ca şi în cazul voltametriei de stripping anodic, soluţia ce conţine analitul se agită pe durata etapei de preconcentrare, depunerile sunt desprinse de pe electrod şi determinate pe durata baleiajului potenţialului aplicat electrodului către valori catodice, de data aceasta, când are loc reacţia:

$$MA + ze^- \rightarrow M + A^{z-}$$

Forma curbei intensitate – potenţial obţinută în voltametria de stripping catodic pe durata etapei de redizolvare (stripping) este imaginea în oglindă a celei obţinute în voltametria de stripping anodic.

Conform tratării teoretice dată de Brainina referitoare la desprinderea filmului de pe suprafaţa electrodului, sensibilitatea voltametriei de stripping catodic depinde de cantitatea de analit depusă într-un interval de timp dat.

Această cantitate este în funcţie de cinetica reacţiei de electrod şi de sensibilitatea compusului format, de coeficientul de difuzie în peliculă, de densitatea peliculei şi de viteza de disociere a compusului insolubil pe durata etapei de stripping.

O cantitate mare de compus cu mercurul pe suprafaţa electrodului, deci o sensibilitate bună, este asigurată dacă se folosesc electrozi cu suprafaţă mare, de exemplu, electrodul picătură sau baltă de mercur (în contrast cu măsurările urmelor de metale prin stripping anodic, unde filmele de mercur sunt utilizate pentru a obţine un amalgam înalt concentrat).

Prezenţa mercurului în celulă, când este utilizat un film de mercur „in situ" sau din picătura de mercur suspendată, poate conduce la un pic slab al intensităţii curentului, datorită formării unui compus insolubil în soluţie. Din acest motiv, Florence recomandă utilizarea unui electrod tip strat de mercur.

Deoarece tehnica implică formarea unui film pe suprafaţa electrodului, nu este neobişnuit ca în procedurile bazate pe stripping catodic curbele de calibrare să fie neliniare la concentraţii ridicate, datorită saturării suprafeţei electrodului. Aceste curbe sunt în general puţin reproductibile şi nu pot fi utilizate cu încredere.

Dintre speciile chimice ce pot fi determinate la concentraţii coborâte prin voltametrie de stripping catodic pot fi amintite: ionii halogenură, ionul selenură, arsenură, molibdatul, cromatul, wolframatul şi vanadatul, fosfatul, tiocianatul, mercaptanii şi compuşii organici ce conţin gruparea tio, peptide, peniciline, tioamide, etc..

Posibilităţile deosebite oferite de voltametria de stripping electrochimic, în special, în analiza de urme, cât şi necesitatea crescândă a determinării urmelor unor substanţe cu semnificaţie clinică şi biologică şi a compuşilor toxici din mediul înconjurător, a făcut ca la începutul anilor 1980, să se dezvolte variante noi ale analizei prin stripping electrochimic, cât şi alte tehnic voltametrice.

3.6.2.3. Voltametria de stripping electrochimic cu acumulare adsorbtivă (AdSV)

Desemnează o tehnică electroanalitică în care analitul este preconcentrat întâi prin adsorbție pe electrodul de lucru, urmată apoi de măsurarea voltametrică a speciei superficial adsorbite.

În acest fel, multe substanțe importante cu proprietăți superficial – active sunt determinabile la concentrații de nivel nanomolar, cu limite de detecție comparabile cu cele obținute în măsurările de stripping electrochimic convenționale, realizate pentru metalele grele.

Adsorbția înseamnă, în general, atașarea moleculelor sau ionilor pe suprafața electrozilor de lucru, fenomen ce poate afecta rezultatele studiilor voltametrice, motiv pentru care au fost considerate ca o problemă nedorită.

Cu toate acestea, cercetările ultimilor ani au scos în evidență că se pot obține anumite avantaje prin adsorbția deliberată a unor specii chimice pe suprafața electrozilor. De asemenea, adsorbția a fost utilizată ca o metodă de modificare a suprafeței pentru a realiza *electrozii modificați chimic*.

În voltametria de stripping electrochimic cu acumulare adsorbtivă, un proces de adsorbție spontană este utilizat în mod deosebit ca o etapă de preconcentrare a unor specii importante care nu pot fi acumulate (concentrate) prin electroliză. Răspunsul voltametric rezultat din adsorbția speciilor este semnificativ de mare, astfel că limita de detecție este apreciată ca fiind în jur de $2 \cdot 10^{-11}$ mol $\cdot L^{-1}$, pentru riboflavină și tiouree.

Pentru realizarea unei adsorbții maxime, în vederea asigurării unei sensibilități maxime în răspunsul voltametric ulterior, pe durata etapei de preconcentrare trebuie să fie asigurate condițiile optime pentru realizarea unei adsorbții maxime.

Cantitatea de analit acumulată la suprafața electrodului depinde de mai mulți parametri: natura solventului, materialul electrodului, potențialul de lucru, timpul de acumulare, pH–ul, tăria ionică, transferul de masă și temperatura. Diferiți analiți vor răspunde diferit, modificând acești parametrii, care trebuie să fie utilizați în scop analitic.

S-a constat că sunt potrivite pentru măsurări prin stripping adsorbtiv, numai speciile puternic adsorbabile, cu coeficienți mari de adsorbție (10^{-4} cm).

În plus, adsorbția trebuie să se realizeze într-o manieră reproductibilă. Se selectează condițiile optime pentru o acumulare maximă, de regulă, prin examinarea creșterii intensității curentului maxim de pic, unii dintre parametrii menționați mai sus, putând influența și alte proprietăți ale măsurării voltametrice ulterioare, ca de exemplu reproductibilitatea, forma picului, etc..

Pentru a atinge echilibrul dorit între sensibilitate și reproductibilitate, în diferite situații trebuie făcut un compromis.

Studii recente au evaluat efectele potențialului de acumulare și ale compoziției electrolitului asupra răspunsului de stripping adsorbtiv. Preconcentrarea trebuie să aibă loc la potențialul adsorbției maxime.

Pentru compușii neutri, un potențial apropiat de valoarea zeroului electrocapilar va fi cel mai adecvat, utilizându-se condiții de circuit deschis. Potențialul de acumulare poate fi utilizat pentru a îmbunătăți selectivitatea și pentru a minimaliza interferențele. De exemplu, printr-o alegere judicioasă a potențialului, sunt eliminate interferențele constituenților urinari la determinarea tioureei.

În mod asemănător, alte interferențe, cum ar fi cele asociate cu adsorbția specifică ionilor halogenură sau depunerea electrolitică a ionilor metalici, pot fi minimalizate.

O proprietate unică a măsurărilor de stripping adsorbtiv cu impulsuri diferențiate este aceea că se pot utiliza soluții de electrolit foarte diluate. Pentru anumiți analiți, intensitatea curentului de stripping crește la concentrații de electrolit mai scăzute. În majoritatea cazurilor se utilizează soluții apoase; majoritatea electroliților organici neutri sunt adsorbiți din aceste soluții prin forțe de natură hidrofobă.

O ajustare a pH–ului este o condiție esențială, în special pentru analiți bazici sau acizi, sau în situația în care picul de stripping apare la potențiale negative. În plus, măsurări de concentrații de ioni metalici, bazate pe adsorbția complecșilor lor superficial activi, impune optimizarea concentrației ligandului complexant.

Alegerea timpului de acumulare implică o atenție specială. Spre deosebire de voltametria de stripping anodic, unde se observă o creștere liniară a intensității curentului de pic la timp de acumulare mai mare, semnalul de stripping adsorbtiv rămâne constant după perioade prelungite, durata perioadei de acumulare fiind de 1 – 5 minute, la $1 \cdot 10^{-7}$ M și 10 – 20 minute pentru 10^{-9} M.

Majoritatea procedeelor de stripping adsorbtiv utilizează electrodul de mercur cu picătură suspendată pentru măsurarea speciilor reductibile, în timp ce electrozii din pastă de cărbune, grafit impregnat cu ceară sau din platină, sunt indicați pentru determinarea analiților oxidabili.

În tabelul 3.5, sunt specificate condițiile determinării concentrațiilor ionilor unor metale prin AdSV. Se observă că AdSV permite determinarea a aproximativ 30 elemente ale sistemului periodic, incluzând Th, Tc, Zr, Tb, Y, Al etc., care nu pot fi determinate prin alte metode ale voltametriei de stripping.

În același timp, AdSV este aplicabilă în determinarea selectivă a unor metale (Zn, Cu, Sn, Au, Ga, Pd,) care pot fi concentrate, de asemenea în starea elementară, utilizând electroanaliza.

Tabelul 3.5. ***Determinarea ionilor complecşi ai unor metale prin AdSV***

Ion	Reactiv	Electrolit suport	Electrod	Tehnica	E_{cl}[V]	E_p[V]	$c_{min} \cdot 10^9$ [M]
1	2	3	4	5	6	7	8
Na^+	Solochrom violet RS ($1 \cdot 10^{-6}$ M)	Tampon acetat pH = 4,7	HMDE	DPCSV	-0,6	-0,98	1,8
K^+	Solochrom violet RS ($1 \cdot 10^{-6}$ M)	Tampon acetat pH = 4,7	HMDE	DPCSV	-0,6	-0,95	2,0
Rb^+	Solochrom violet RS ($1 \cdot 10^{-6}$ M)	Tampon acetat pH = 4,7	HMDE	DPCSV	-0,6	-1,01	0,8
Cs^+	Solochrom violet RS ($1 \cdot 10^{-6}$ M)	Tampon acetat pH = 4,7	HMDE	DPCSV	-0,6	-1,03	2,0
Cu^{2+}	Cisteină($2 \cdot 10^{-4}$M)	NaCl 0,5M pH = 3,0	HMDE	DPCSV	-0,5	-0,92	60,0
Au^{3+}	Ditizonă (0,01 M în $CHCl_3$)	HCl 0,01M	CPE	ACSV	-0,1	-0,34	20,0
Zn^{2+}	Bromazepam ($1 \cdot 10^{-4}$ M)	Tampon fostat pH = 5-6	HMDE	DPCSV	-0,5	-1,2	100,0
Al^{3+}	Solochrom violet RS ($1 \cdot 10^{-6}$ M)	Tampon acetat 0,2 M, pH = 4,5	HMDE	DPCSV	-0,45	-0,61	55,0
Ga^{3+}	Solochrom violet RS ($1 \cdot 10^{-6}$ M)	Tampon acetat 0,2 M, pH = 4,5	HMDE	DPCSV	-0,40	-0,56	63,0
La^{3+}	o-crezoptalexonă ($1 \cdot 10^{-4}$ M)	NH_4OH 0,1 M + NH_4Cl 0,1 M pH = 9,4	HMDE	DPCSV	-0,40	-1,10	1,2
Ce^{3+}	o-crezoptalexonă ($1 \cdot 10^{-4}$ M)	NH_4OH 0,1 M + NH_4Cl 0,1 M pH = 9,4	HMDE	DPCSV	-0,40	-1,12	1,7
Pr^{3+}	o-crezoptalexonă ($1 \cdot 10^{-4}$ M)	NH_4OH 0,1 M + NH_4Cl 0,1 M pH = 9,4	HMDE	DPCSV	-0,40	-1,08	1,4
Th^{3+}	Cupferonă (0,08%)	NH_4OH 0,1 M + NH_4Cl 0,3 M dodeciltrimetilamoniu 0,05%	HMDE	DPCSV	-0,10	-0,70	4,4
Sm^{3+}	Cupferonă (0,05%)	NH_4Cl 0,05% pH = 4,8	HMDE	DPCSV	-0,30	-1,21	60,0
Ti^{4+}	Solochrom violet RS ($1 \cdot 10^{-6}$ M)	Tampon ftalat pH = 1,5	HMDE	DPCSV	-0,40	-0,92	0,7
Ti^{4+}	Cupferonă (0,03 M)	KCl + $HClO_4$ (HCl) pH = 3,0	HMDE	DPCSV	-0,20	-0,81	200,0
Sn^{4+}	Cisteină($2 \cdot 10^{-4}$ M)	$NaNO_3$ 0,4M pH =2,8	HMDE	ACSV	-0,5	-1,10	2,0
Sn^{4+}	Tropolonă($4 \cdot 10^{-6}$ M)	Tampon acetat pH = 4,4	HMDE	DPCSV	-0,40	-0,65	2,4

Zr^{4+}	Solochrom violet RS ($1,5 \cdot 10^{-4}$M)	Tampon acetat pH = 4,6	HMDE	DPCSV	-0,30	-0,48	23,0
Cu^{+}	2,9-dimetil fenantrolină	$NaCH_3COO$ 0,5 M pH = 6,0	CPE	DPSV	circuit deschis	-0,26	
Pb^{2+}	Eteri coroană	Na_2CO_3 0,1 M	CPE	DPSV	circuit deschis	-0,66	
Cr^{6+}	Acid dietilentriaminopentaacetic ($2 \cdot 10^{-6}$M)	$NaNO_3$ 2,5 M pH = 6,2	HMDE	DPCSV	-0,9	- 1,15	40,0
Cr^{6+}	Acid dietilentetraminopentaacetic	$LiNO_3$ pH = 6,6	HMDE	DPSV	- 1,0	- 1,35	20,0
Cr^{6+}	Difenilcarbazidă ($2 \cdot 10^{-6}$ M)	H_2SO_4 0,1 M	Ge	DCSV	+ 0,4	-0,32	20,0
Mo^{6+}	Acid 7-nitro-8-hidroxiichinolină-5-sulfonic	HCl 0,7M + H_2SO_4 0,1 M	HMDE	DPCSV	-0,2	-0,95	0,3
In^{3+}	Oxină ($1 \cdot 10^{-4}$ M)	HAc + NH_4Ac pH = 4,0	HMDE	DCSV	-0,72	-0,62	0,15
Mo^{6+}	Caprolactamă (0,2 M)	HCl 1M + KSCN 0,03M	IGE	DCSV	-0,2	+1,10	12,0
Mo^{6+}	Antipirină (0,05 M)	HCl 0.5 M + KSCN 0,03 M	IGE	DCSV	-0,3	+0,10	0,3
Mo^{6+}	Acid 2-benzilideniminobenzo- hidroxamic	Tampon fostat pH = 3,3 + $NaClO_4$	HMDE	DPCSV	0,00	-0,26	1,0
UO_2^{2+}	Xilidil blue ($2 \cdot 10^{-5}$ M)	Etilendiamină 1% + HCl 0,02 M, pH = 10,5	HMDE	DPCSV	- 0,30	-0,86	30,0
UO_2^{2+}	PAR ($1 \cdot 10^{-7}$ M)	Tampon borat pH = 8,8 - 9,8	HMDE	DPCSV	-0,4	-0,65	8,0
Th^{4+}	Tenoilfluoroacetonă (0,002 M)	Tampon acetat 0,1 M, pH = 5,2	HMDE	DPCSV	-0,1	-0,62	10,0
Fe^{3+}	3,5-brom-PADAT ($2 \cdot 10^{-6}$ M)	Tampon acetat pH = 4,7	HMDE	ACSV	-0,05	-0,43	24,0
Fe^{3+}	Solochrom violet RS ($5 \cdot 10^{-6}$ M)	Tampon acetat 0,1 M, pH = 5,1	HMDE	DPCSV	-0,40	-0,71	1,5
Ni^{2+}	Dimetilglioximă(0,02% în etanol)	Trietilenamină 0,1 M + NH_4Cl 0,2 M	MFE	DCSV	-0,75	- 1,04	0,8
Co^{2+}	Dimetilglioximă(0,02% în etanol)	Trietilenamină 0,1 M + NH_4Cl 0,2 M	MFE	DCSV	-0,75	-0,94	1,2
Co^{2+}	2,2' - dipiridil (10^{-5} M)	NH_4OH 0,025 M + NH_4Cl 0,2 M 0,2M, pH = 8,5-9,0	HMDE	DPCSV	- 1,2	- 1,53	4,5
Co^{2+}	Ciclohexan-1,2-dionedioximă	Tampon acid N-(2-oxietil-piperazină-N'-2-2etil sulfonic + NaOH, pH=7,6	HMDE	DPCSV	-0,60	-0,87	0,6
Pd^{2+}	Dimetilglioximă (0,005 M)	Tampon acetat pH=5,15	HMDE	DPCSV	-0,20	-0,74	12,0

În anumite cazuri (metalele alcaline şi alcalino – pământoase, elementele pământurilor rare), concentrarea adsorbtivă constituie un caracter al grupei şi, aşa cum rezultă şi din valorile lui E_p (tabelul 3.5), este imposibil să se rezolve răspunsul elementelor menţionate mai sus, numai cu ajutorul voltametriei de stripping, cu puterea de rezoluţie înaltă a instrumentelor moderne.

De aceea, când se analizează amestecurile metalelor alcalino – pământoase sau elementele pământurilor rare, este necesar să se realizeze o separare cromatografică preliminară a componentelor. Limitele de detecţie estimate ale ionilor celor mai multe metale, sunt mai mici decât pentru alte variante ale voltametriei de stripping electrochimic. De importanţă deosebită este faptul că datele din tabelul 3.5. redau analiza aproximativă a posibilităţilor de determinare a cantităţilor de metale în urme.

Până în prezent a fost acumulat un material bogat referitor la transformarea moleculelor compuşilor organici, incluzând procesele adsorbtive pe suprafaţa electrozilor de mercur, platină, grafit sau a altor electrozi.

Reacţiile electrochimice ale substanţelor organice adsorbite, care sunt caracteristice unei grupări funcţionale particulare, sunt de asemenea bine cunoscute. Acestea prezintă o importanţă deosebită pentru analiza organică a diferitelor clase de compuşi organici. Au fost publicate numeroase rezultate referitoare la adsorbţia şi transformarea faradaică a mono– şi oligonucleotidelor, acizilor nucleici şi a componenţilor lor.

S-a observat că voltametria cu baleiaj liniar (LSV) cu electrod picător de mercur şi electrozi de mercur cu picătură suspendată poate da o introducere mai detaliată în situaţia reală existentă pentru adsorbţia biopolimerilor naturali la suprafeţele încărcate. Această tehnică poate fi utilizată pentru determinarea perturbaţiilor mici în structura dublu elicoidală a ADN, indusă prin agenţi de mediu, fiind aplicată, la analiza biopolimerilor şi în chimia clinică şi farmaceutică.

Metodele voltametriei de stripping permit să fie utilizată obţinerea de informaţii suplimentare în cercetarea şi analiza substanţelor de importanţă biologică. Lucrările de pionierat ale lui Palecek şi Brabec, dedicate analizei prin stripping electrochimic a biopolimerilor servesc ca o dovadă a acesteia.

În tabelul 3.5, sunt prezentate unele exemple de determinare a substanţelor organice prin metoda AdSV cu utilizarea unor electrozi şi tehnici diferite. Trebuie notat că AdSV va deveni efectivă în special în combinaţie cu metodele cromatografice: datorită rezoluţiei răspunsurilor electrochimice ale substanţelor care nu sunt incluse în compoziţie, acestea nu sunt suficiente pentru identificarea compuşilor individuali.

Adsorbabilitatea pronunţată a compuşilor organici, permite determinarea concentraţiei lor din soluţii destul de diluate, asigurând astfel, o limită de detecţie extrem de coborâtă. Alegerea unui material electrodic care prezintă afinitate pentru analit îmbunătăţeşte selectivitatea determinărilor şi coboară limita de detecţie.

3.6.2.4. Voltametria de stripping catalitic (CatSV)

Încă din perioada anilor 1930 a început interesul asupra curenților catalitici, o dată cu studiile realizate asupra undei catalitice a hidrogenului, produsă de unii compuși organici ce conțin gruparea *amino* sau de complecșii Co^{2+} cu cisteină sau cu proteine ce conțin *cisteină*.

Termenul de *curent catalitic*, a fost utilizat în corelare cu procesele de electrod în care produsul reacției electrochimice este reoxidat cu un reactiv corespunzător. În plus, câțiva liganzi pot să catalizeze reducerea unor ioni metalici, ca de exemplu: Co^{2+}, Co^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+} și Zn^{2+}, dând așa numitele preunde ale acestor ioni.

Curentul limită al fiecărei unde este mai mare decât cel înregistrat pentru reducerea controlată de difuzie a complexului care include ligandul catalitic. Aceasta conduce la creșterea sensibilității, permițând determinarea ligandului catalizator la concentrații foarte coborâte, fapt demonstrat pentru selenocisteină, peptide cisteinice, cimetidină, policarpine și metionine.

Au fost folosite și publicate metode care utilizează electrodul picător de mercur conectat la curent continuu sau cu impulsuri diferențiale; o îmbunătățire substanțială a limitei de detecție a fost obținută atunci când procesul catalitic de electrod a fost cuplat cu o tehnică de stripping electrochimic, implicând electrodul de mercur cu picătură suspendată. În tabelul 3.6. sunt prezentate trei tipuri de metode catalitice aplicate complecșilor metalici adsorbiți, cu scopul coborârii limitelor de detecție.

Tabelul 3.6. ***Tehnici voltametrice de stripping catalitic***

Metoda de acumulare	Etapa intermediară	Metoda de determinare/stripping catalitic
Adsorbție		Catalitic
$M^{z+} + L \rightarrow ML^{z+} \rightarrow ML^{z+}_{ads}$		$ze^- + ML^{z+}_{ads} \rightarrow ML^{a+}_{ads}$
$M^{z+} + L \rightarrow ML^{z+} \rightarrow ML^{z+}_{ads}$		$ML^{a+}_{ads} + C \rightarrow ML^{z+}_{ads} + P$
$Org. \rightarrow Org.(ads)$		$2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2$
Anodic		Catodic
$Hg + 2HL \rightarrow HgL_2 + 2H^+ + 2e^-$	$HgL_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Hg + 2HL$ $Ni^{2+} + 2HL \rightarrow NiL_2 + 2H^+$	$NiL_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Ni + 2HL$

Pentru determinarea metalului complexat, două tipuri de metode implică regenerarea catalitică a metalului redus, adeseori într-o stare de oxidare intermediară, pe un substrat potrivit (azotat) sau reducerea ionului de hidrogen la o supratensiune scăzută.

În anul 1994, Bănică şi colaboratorii au utilizat reducerea ionului Ni^{2+} la o supratensiune redusă.

În acest caz, acumularea poate fi făcută sub formă de complex al mercurului, cu complexul nichelului format numai pe durata baleiajului catodic, când ligandul este scos din complexul mercurului prin reducerea mercurului.

În soluţiile complecşilor metalelor platinice se realizează toate tipurile de procese catalitice utilizate pentru determinări.

Primul dintre aceste procese – descărcarea catalitică a ionilor de hidrogen în soluţiile acide ale unor complecşi cu liganzi anorganici uşor reductibili pe electrod – este caracteristic numai metalelor preţioase.

În mod ipotetic, acest lucru se explică prin reducerea supratensiunii hidrogenului pe electrodul picător de mercur în urma reducerii complecşilor acestor metale. Reducerea catalitică a ionilor de hidrogen are loc şi pe electrodul din amalgam de argint, dar şi pe electrozi de grafit.

Deoarece curenţii catalitici ai hidrogenului sunt caracteristici pentru clorurile tuturor metalelor platinice, cu excepţia paladiului care formează amalgam, metoda de determinare nu este selectivă. Pentru ruteniu, care se separă în mod obişnuit de celelalte metale prin distilare, acest fapt nu reprezintă un impediment.

Al doilea tip de procese catalitice este reducerea catalitică a ionilor de platină, în soluţii tampon ale complecşilor cu liganzi organici conţinând atomi donori (N, S), capabili să protoneze. Mecanismul acestor procese este complex şi se tratează în mod diferit.

Conform concepţiei Mairanowski, acceptată de mulţi autori, etapele de bază ale apariţiei curenţilor catalitici ai hidrogenului sunt protonarea ligandului în complex la reacţia cu componenta acidă a soluţiei tampon şi descărcarea pe electrod a complexului protonat cu formarea unui compus intermediar care se descompune în hidrogen şi complexul iniţial care se protonează din nou etc..

În acest mod, creşterea intensităţii curentului se realizează în urma regenerării depolarizantului (complexul iniţial deprotonat) în reacţia chimică, care urmează după cea electrochimică.

În toate cazurile descrise în literatură, în soluţiile metalelor platinice, unda catalitică a hidrogenului rezultă, fie la acelaşi potenţial ca şi unda de reducere a ionului metalului platinic, fie la potenţiale mai negative.

Din acest motiv, se presupune că produsul complex catalizator conţine metal în starea inferioară de oxidare, uneori la valenţa zero. În acest complex, capacitatea atomului donor al ligandului de adiţie a protonului trebuie să crească datorită redistribuirii densităţii electronice.

Creşterea intensităţii curentului catalitic al hidrogenului favorizează adsorbţia depolarizantului pe electrod, ducând la concentrarea sa.

În cazul adsorbţiei specifice a ligandului prezent în mod obişnuit în soluţie într-o cantitate mare, complexul catalitic se poate forma pe suprafaţa electrodului. În soluţiile complecşilor cu liganzi organici, curenţii catalitici ai

hidrogenului apar la toate metalele platinice, însă utilizare practică şi-au găsit până în prezent numai pentru platină şi rodiu (tabelul 3.7).

Tabelul 3.7. ***Curenţi catalitici ai ionilor de hidrogen în soluţii ale complecşilor metalelor platinice cu liganzi organici***

Complexul catalizator	Mediul	E_{max} [V]	Domeniul de concentraţii [M]	Obiectul analizei
$NaPtCl_6$ + EDTA	EDTA (pH = 4,50)	-0,90	$2 \cdot 10^{-7}$-$2 \cdot 10^{-5}$	Aliaje de Ag, de Pb, preparate biologice, electroliţi
$Pt(en)_2Cl_2$	NH_3 + NH_4Cl	-1,62 polarografie impulsională	$1 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-5} $1 \cdot 10^{-7}$ - $4 \cdot 10^{-6}$	Aliaje de argint
$Pd(dipy)_4^{2+}$	NH_3 + NH_4Cl		10^{-5} - 10^{-4}	
$[Rh(tsc)_nCl_{6-n}]^{n-3}$	CH_3-COOH + CH_3COONa (pH = 4,6)	-1,35	10^{-7} - 10^{-6}	Aliaje de argint Aliaje de plumb, NiS
$[Rh(NH_3)_nCl_{6-n}]^{n-3}$	Triton X-100, cisteină	-1,55	$2 \cdot 10^{-9}$ - $2 \cdot 10^{-8}$	
$[Rh\{(CH_3)_2en\}_2]Cl$	Triton X-100, proteine (albumină, aminoacizii α,β,γ – globulinei)	-1,55	$1 \cdot 10^{-7}$ - 10^{-5} 1-20μg/mL proteine	Ser sanguin
Rh - R(MX)	pH = 4,5; DMFA + soluţie tampon	-1,40 ÷ -1,50	$8 \cdot 10^{-8}$	
$[Ir(tsc)_nCl_{6-n}]^{n-3}$	CH_3COOH + CH_3COONa + $[Rh(tsc)_nCl_6]^{n-3}$	-1,40	$2,5 \cdot 10^{-8}$ - $3 \cdot 10^{-5}$	Amestec sintetic
$[Ir(\alpha\text{- FMO})_2Cl_2]Cl$	CH_3COOH + CH_3COONa + NaCl	-1,45	10^{-8} - 10^{-7}	
$Ru(SCN)_n(H_2O)_{6-n}$	K_2SO_4	-0,80		
Ru(III) - RMX	DMFA + soluţie tampon (pH = 4÷5)	-1,40 ÷ -1,50	$>8 \cdot 10^{-8}$	
Os(III)-RMX	DMFA + soluţie tampon (pH = 4÷5)	-1,40 ÷ -1,50	$>8 \cdot 10^{-8}$	

Notă: en- etilendiamină; dipy – 2,2'- dipiridil; tsc – tiosemicarbazidă; MX- mercaptochinolină; α- FMO = α- fenilmonoximă; DMFA- difenilformamidă; R- substituent alchil.

În cazul platinei, curenții catalitici ai hidrogenului se pun în evidență pentru soluții obținute la fierberea cloroplatinatului cu exces de EDTA.

Deoarece în aceste soluții nu este conținut complexul Pt(IV) – EDTA, iar complexul Pt(II) – EDTA nu are activitate catalitică, se presupune că rolul de catalizator îl are complexul platinei (II) cu produsul oxidării EDTA.

Pentru determinarea platinei din produși foarte săraci s-a folosit curentul catalitic al hidrogenului după topirea lor din probă în picături reci de plumb și, de asemenea, pentru analiza aliajelor de argint care conțin rodiu, paladiu, aur, sutimi de procente de platină, a electroliților cu concentrații scăzute și a rocilor.

Un al treilea mod pentru determinarea metalelor platinice utilizează curenți catalitici în soluții de oxidanți.

Creșterea semnalului util în aceste procese se realizează pe seama regenerării depolarizantului în urma reacției chimice de oxido – reducere care urmează celei de electrod, regenerând componentele inițiale ale soluției. Mărimea curentului catalitic este determinată de viteza reacției chimice.

Yokoi și van den Berg au utilizat voltametria de stripping catodic catalitică pentru determinarea simultană a titanului și molibdenului.

Germaniul este un element rar în scoarța terestră cu importanță industrială și biologică semnificativă, ceea ce conduce la necesitatea găsirii unei metode sensibile de determinare. Deși există în concentrații scăzute, germaniul (IV) poate fi determinat prin voltametrie de stripping catodic utilizând acumularea adsorbtivă a unui complex al acestuia cu pirocatecol sau 3,4 – dihidroxibenzaldehidă (DBH) pe un electrod de mercur cu picătură suspendată, dar timpul de acumulare al acestei tehnici este foarte mare.

De aceea a fost descrisă o metodă a voltametriei de stripping catodic catalitică sensibilă pentru determinarea germaniului, care se bazează pe următorul mecanism:

$$Ge(IV) + 3DBH \rightarrow [Ge(DBH)_3]^{-2} \xrightarrow{Hg} [Ge(DBH)_3]^{2-}_{ads}(Hg)$$

$$[Ge(DBH)_3]^{2-}_{ads}(Hg) + 4e^- \rightarrow Ge(0)(Hg) + 3DBH$$

În prezență de EDTA, metoda poate fi aplicată pentru determinarea Ge (IV) din minereuri. Nivelele scăzute de fier în apă pot fi determinate electrochimic prin voltametrie de stripping catodic precedată de acumulare adsorbtivă a complexului cu catecol, solocrom violet RS, 1 – nitrozo – 2 – naftol (NN), salicilaldoximă (SA) și N – benzoil – N – fenilhidroxilamină (BPH). Un avantaj important al metodei voltametrice este acela că poate fi utilizată pentru determinarea speciei chimice a fierului.

Un număr foarte mare de lucrări au fost îndreptate asupra reducerii catalitice a ionului Ni(II) în prezența unor compuși organici care catalizează reducerea acestuia pe un electrod de mercur.

Acceptorul real de electroni în acest proces este complexul nichelului cu compusul analit care este redus la o supratensiune mai mică în comparație cu forma $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

Procesul de electrod poate fi reprezentat prin schema 3.12.:

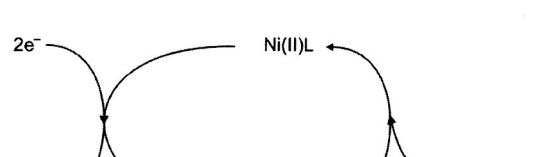


Figura 3.12. Schema procesului de electrod

unde L reprezintă ligandul analit. Atât procesul de preconcentrare, cât și etapa de stripping sunt dependente de stabilitatea complexului [NiL] format în soluție. În funcție de stabilitatea acestui complex sunt întâlnite următoarele situații:

1. Dacă complexul este foarte stabil ($\lg \beta$ este aprox. 10 sau mai mare) pot fi distinse două cazuri:

1.a. Dacă potențialul de depunere este suficient de negativ (de exemplu: -0,4 V vs. ESC) activitatea ionilor Hg^{2+} se păstrează foarte mică și acumularea se produce numai prin adsorbția complexului [NiL]. Pe durata etapei de stripping forma adsorbită [NiL] intră în procesul catalitic prezentat în schema 3.12. Asemenea condiții sunt foarte convenabile pentru determinarea unui compus capabil să formeze complex (cum ar fi cisteina sau penicilina în prezența unor compuși înrudiți care nu prezintă proprietăți complexante; de exemplu, N – acetil – cisteina, în exces).

1.b. La un potențial suficient de pozitiv, activitatea ridicată a Hg^{2+} cauzează producerea procesului de preconcentrare cu formarea tiolatului de mercur (HgL) ca produs ce se acumulează.

Prin urmare, în prezența Ni^{2+} procesul de redizolvare (formulat schematic) se produce după cum urmează:

$$HgL + 2e^- + Ni^{2+} \rightarrow Hg + NiL$$

2. Compușii care formează cu nichelul complecși relativ instabili (de exemplu, glutationul) sunt acumulați în special ca o sare de mercur. Procesul catalitic se produce pe durata baleiajului catodic după ce analitul este eliberat prin reducerea ionului de mercur în această sare.

Voltametria de stripping catodic catalitică în prezența ionilor de nichel este considerată o metodă bună pentru determinarea glutationului, cazeinei, adeninei și guaninei, ca de altfel și în prezența ionilor de cobalt.

3.6.3. INTERFERENȚE ÎN VOLTAMETRIA DE STRIPPING

În voltametria de stripping apar o serie de interferențe, din care cele mai importante, sunt:

1. *Formarea compușilor intermetalici* între metalele depozitate pe electrod și materialul acestuia.

Astfel, mercurul formează compuși intermetalici cu Ni, Co și Mn. S-au raportat de asemenea următoarele combinații intermetalice: Ag – Cd, Ag – Cu, Ag – Zn, Au – Cd, Au – Ga, Au – Mn, Au – Sn, Au – Zn, Co – Zn, , Cu – Cd, Cu – Ga, Cu – Tl, Cu – Mn, Cu – Ni, Cu – Sb, Cu – Sn, Cu – Tl, Cu – Zn, Fe – Mn, Mn – Ni, Ni – Ga, Ni – Sb, Ni – Sn, Ni – Zn, Pt – Sb, Pt – Sn, Pt – Zn.

Dintre acestea, o importanță deosebită o au compușii Cu – Cd, Cu – Zn, Ni – Zn, formarea acestora fiind frecventă în probele de mediu. Combinațiile intermetalice apar mai ales în cazul depunerii unor concentrații mari de metale la electrodul indicator și conduc la apariția de interferențe fie prin modificarea înălțimii semnalului, fie prin deplasarea acestuia spre alte valori ale potențialului. Acest tip de interferență se poate elimina prin mai multe metode:

– reducerea cantității de metal depuse pe electrod;

– formarea preferențială a altui compus metalic: se adaugă un al treilea element care formează cu unul din componenții sistemului binar, un compus intermetalic mai stabil;

– alegerea potrivită a electrolitului suport; de exemplu, s-a demonstrat că interferența Zn – Ni poate fi redusă utilizând citrat pentru a complexa Ni.

2. *Suprapunerea vârfurilor de stripping.*

În analiza de stripping, rezoluția este determinată de numărul electronilor implicați în reacția de stripping, potențialul de depunere utilizat, precum și de potențialul aplicat în etapa de stripping. Eliminarea acestor interferențe se realizează prin diverse procedee:

– precipitare sau extracție cu solvenți a elementului de determinat – metodă care are dezavantajul creșterii costului și timpului de analiză și/sau al separării incomplete a ionului de dozat;

– introducerea unui agent de complexare în electrolitul suport;

– modificarea convenabilă a potențialului de depunere (scăderea potențialului de depunere până la o anumită valoare, astfel încât, în cazul a doi ioni metalici, ionul cu cel mai negativ potențial să nu se depună pe electrod);

– alegerea unui potențial de redizolvare convenabil, astfel încât metalul de interes să fie eliberat complet din electrod.

3. Interferenţe organice

O serie de noxe industriale (alcooli, amine) prezente în aer, care au proprietăţi tensioactive, produc interferenţe fie prin tendinţa de a se adsorbi pe electrozi, inhibând astfel procesul de depunere şi/sau procesul de stripping, fie prin perturbarea transportului ionilor spre electrozi.

Efectele produse de compuşii organici, depind de structura lor chimică, concentraţie, tipul ionului analizat, potenţialul de depunere şi tipul electrodului indicator. În cazul probelor cu conţinut mare de materie organică, îndepărtarea acestora trebuie să se realizeze înainte de efectuarea analizei de stripping. Când proba de analizat are un conţinut mic de substanţe organice se utilizează metoda standardului intern.

3.6.4. PERFORMANŢELE TEHNICILOR BAZATE PE STRIPPING ELECTROCHIMIC

– Analiza prin voltametria de stripping electrochimic, ca şi analiza prin tehnici polarografice moderne, oferă avantajul caracterizării speciilor chimice determinate prin experimente adecvate, fiind astfel posibilă determinarea exactă a naturii chimice a speciilor aflate în stare de urme.

Studii comparative cu alte tehnici au scos în evidenţă avantajele analizei prin stripping electrochimic. Principala limită, în comparaţie cu tehnicile polarografice moderne şi unele tehnici spectrometrice, o reprezintă aplicabilitatea sa restrânsă la aproximativ 30 de elemente ale sistemului periodic. Pot fi determinate prin voltametrie de stripping electrochimic, următoarele elemente ale sistemului periodic: Ag, As, Au, Bi, Br, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hg, I, In, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Tl, U, V, Zn.

– Analiza prin voltametrie de stripping electrochimic asigură determinări sensibile şi selective, fiind utilizată într-o serie de domenii de importanţă majoră, cum ar fi: analiza mediului, analiza chimică, analiza medicamentelor şi a metaboliţilor acestora în fluide biologice, analiza furajelor, analiza substanţelor de înaltă puritate etc..

– Pentru măsurările realizate prin stripping electrochimic multielement nu este nevoie de instrumentaţie specială sau de un tip suplimentar de analiză.

– Voltametria de stripping electrochimic prezintă avantaje în ceea ce priveşte sensibilitatea determinărilor raportată la costul investiţiei. Într-un număr foarte mare de situaţii, factorul determinant în alegerea unei tehnici analitice, îl reprezintă problema interferenţelor (v. 3.6.3.), fiecare tehnică de analiză a urmelor având propriul tip de interferenţă.

3.7. CONDUCTOMETRIA

3.7.1. PRINCIPII TEORETICE

Conductometria cuprinde metodele electroanalitice care se bazează pe determinarea conductibilității electrice a soluțiilor în funcție de compoziția acestora. Conductibilitatea electrică a corpurilor este legată de deplasarea sarcinilor electrice sub influența unui gradient de potențial.

În cazul conductorilor metalici se deplasează electronii, iar în soluțiile de electroliți sau în topituri, cauza conductibilității este deplasarea ionilor, proveniți din disocierea totală sau parțială a acestora. Electroliții sunt reprezentați de acizi, baze sau săruri prin a căror dizolvare în apă sau solvenți cu constantă dielectrică mare se obțin soluții care au proprietatea de a conduce curentul electric.

Proprietățile conductoare ale electroliților sunt generate de legea lui Ohm:

$$I = \frac{E}{R} \qquad (3.14.)$$

unde:

I – intensitatea curentului între electrozii aflați în soluție;

E – tensiunea aplicată la electrozi (care trebuie să aibă o valoare superioară tensiunii de descompunere a electrolitului);

R – rezistența electrolitului.

Când apar efecte de polarizare la electrozi, legea lui Ohm devine:

$$I = \frac{E - E_p}{R} \qquad (3.15.)$$

unde: E_p – tensiunea de polarizare.

Rezistența R a unui electrolit la o anumită temperatură depinde de natura chimică a acesteia, fiind direct proporțională cu distanța „d" dintre electrozi și invers proporțională cu aria „A" a acestora:

$$R = \rho \frac{d}{A} \qquad (3.16)$$

unde: ρ - rezistivitatea electrică sau *rezistență specifică* (care reprezintă rezistența dintre fețele opuse ale unui cm^3 de electrolit).

Cum R se măsoară în ohmi, ρ trebuie să aibă ca unitatea de măsură Ohm . m în S.I. sau ohm . cm. Inversul rezistenței se numește *conductanță* (w) și se măsoară în siemens ($1S = 1\,\Omega^{-1}$):

$$w = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{d} \qquad (3.17.)$$

Conductanța depinde de numărul ionilor din unitatea de volum de soluție și de viteza lor de deplasare. Inversul rezistivității se numește *conductivitate* sau *conductibilitate specifică* (k):

$$k = \frac{1}{\rho} = \frac{w \cdot d}{A} \qquad (3.18.)$$

și are ca unitate de măsură $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$.
Deci, conductivitatea se definește ca fiind conductanța electrolitului aflat între electrozi cu suprafața de 1 cm^2, la distanța de 1 cm. Conductivitatea, depinde de numărul de ioni, „n", de sarcina electrică „z" și de mobilitatea, „u" a acestora:

$$k = \sum_i n_i \cdot z_i \cdot u_i \qquad (3.19.)$$

unde: i – numărul de ioni.

Pentru electroliți dizolvați, este convenabil să se definească și o *conductanță echivalentă* sau *conductibilitate echivalentă*, notată Λ, care este definită ca fiind raportul dintre conductivitate și concentrația electrolitului:

$$\Lambda = \frac{k}{C} \cdot 1000 \qquad (3.20)$$

unde:

C – concentrația electrolitului exprimată în echivalenți gram/cm^3 soluție;

1000 – factor care implică trecerea la exprimarea în echivalenți gram/L.

Conductibilitatea echivalentă se exprimă în $\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot echiv^{-1}$. La diluție foarte mare, conductibilitatea echivalentă tinde către o valoare limită, numită *conductibilitate echivalentă limită*, $\Lambda\infty$.

Raportul dintre conductibilitatea unui ion și concentrație, se numește conductibilitate ionică echivalentă, $\lambda_{\pm}$. La diluție infinită $\Lambda\infty$, este dată de relația:

$$\Lambda\infty = \sum \lambda_+^0 + \sum \lambda_-^0 \qquad (3.21.)$$

unde: λ_+^0 și λ_-^0, sunt conductibilitățile echivalente limită ale cationilor, respectiv anionilor.

3.7.2. FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ CONDUCTIBILITATEA

1. Concentrația și sarcina ionilor

În cazul soluțiilor electroliților tari (mono – monovalenți și di - divalenți) la diluție foarte mare, conductibilitatea echivalentă scade când concentrația și sarcina ionilor crește, conform relației:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - (A + B\Lambda_\infty)\sqrt{C} \qquad (3.22)$$

unde: A și B sunt factori care implică efectul electroforetic și respectiv efectul de relaxare.

În cazul soluțiilor a căror concentrație este de 10^{-2} ioni g/L, dependența conductibilității echivalente de concentrația ionilor aflați în soluție, este redată de ecuația:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - \frac{\Lambda(A + B\Lambda_\infty)}{\Lambda_\infty}\sqrt{C} \qquad (3.23)$$

iar când concentrația crește la valori de 10^{-1} ioni g/L, se aplică relația:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - \frac{(A + B\Lambda_\infty)\sqrt{C}}{1 - ga\sqrt{C}} \qquad (3.24)$$

unde:

a – distanța minimă de apropiere a ionilor,

g – funcție de temperatură și constantă dielectrică a mediului.

2. Acțiunea forțelor electrostatice asupra ionilor

În jurul fiecărui ion aflat în soluția unui electrolit, la o anumită diluție, se aglomerează ionii de semn contrar, formând *atmosfere ionice*. Mișcarea ionului central al atmosferei ionice spre electrodul de semn contrar este frânată de sarcina atmosferei ionice. Această forță de frânare se numește *efect electroforetic*.

Când ionul central al atmosferei ionice se deplasează, în urma acestuia rămâne un exces de sarcini de semn contrar care îi frânează mișcarea. Acest efect poartă denumirea de *efect de relaxare*.

3. Mobilitatea ionilor

Viteza unui ion, corespunzătoare aplicării unui gradient de potențial de 1V/cm, se numește *mobilitate* (u).

Când în soluție nu există interacții între ioni (cazul diluției infinite), mobilitatea are o valoare maximă, numită *mobilitate absolută* (u_∞).

Conductibilitatea echivalentă limită și conductibilitatea ionică echivalentă sunt proporționale cu mobilitatea absolută a ionilor, conform relațiilor:

$$\begin{aligned} \Lambda_\infty &= F(u_{\infty+} + u_{\infty-}) \\ \lambda_+^0 &= F u_{\infty+} \\ \lambda_-^0 &= F u_{\infty-} \end{aligned} \qquad (3.25)$$

unde: F – numărul lui Faraday.

4. Gradul de ionizare

Când ionizarea este incompletă (cazul electroliților slabi), conductibilitatea echivalentă scade. Măsura ionizării electroliților slabi este reprezentată de gradul de ionizare, α .

5. Temperatura

Când temperatura are o valoare apropiată de temperatura camerei (18°C), conductibilitatea variază cu temperatura, după relația:

$$\lambda = \lambda_{18^\circ}(1 + xt - 18x) \qquad (3.26)$$

unde:

t – temperatura de lucru;

x – constantă.

Pentru alte temperaturi de lucru se aplică relația:

$$\lambda = \lambda_{0^\circ}(1 + xt + yt^2) \qquad (3.27)$$

unde: x, y – coeficienți care depind de natura și concentrația electrodului.

Pentru cei mai mulți ioni, conductibilitatea echivalentă crește cu aproximativ 2% pe grad.

6. Influența solventului

Conductibilitatea unei soluții scade când vâscozitatea solventului crește. Când constanta dielectrică scade, cresc efectul electroforetic și cel de relaxare, iar conductibilitatea echivalentă scade.

3.7.3. REALIZAREA EXPERIMENTALĂ

Partea principală a unui conductometru o constituie puntea conductometrică, numită *punte Wheatstone*, prezentată în figura 3.13.

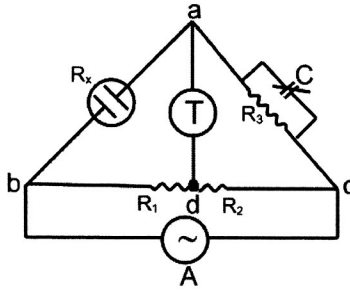


Figura 3.13. Schema unei punți conductometrice

Puntea conductometrică conține o sursă de curent alternativ A, de intensitate mică și frecvență cuprinsă între 100 – 1000 Hz (frecvența joasă se folosește când rezistența măsurată este mare, iar frecvența mare este utilizată când rezistența măsurată are valoare mică). Electrolitul din celula conductometrică de măsură are o rezistență R_x, iar rezistențele de echilibru R_1 și R_2 sunt formate din fire înfășurate pe un cilindru constituit dintr-un material neconductor.

Punctul „d" reprezintă un contact glisant care se deplasează de-a lungul brațului „bc". Drept instrument de nul se poate folosi un receptor telefonic „T", ochiul magic sau un osciloscop. Celula conductometrică se comportă ca o rezistență ohmică și în condiții de echilibru, diferența de potențial între „a" și „b" este zero.

În aceste condiții, se poate scrie:

$$I_1 R_x = I_2 R_1$$

$$I_1 R_3 = I_2 R_2 \qquad (3.28)$$

unde: I_1 și I_2 – curenții în cele două derivații ale punții.

Făcând raportul celor relații, se obține R_x:

$$R_x = \frac{R_3 \cdot R_1}{R_2} \qquad (3.29)$$

Ţinând seama de relaţiile (3.17) şi (3.18), se poate scrie:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A}$$ şi deci:

$$k = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_x} \cdot \frac{d}{A} \qquad (3.30)$$

Înlocuind relaţia (3.30) în relaţia (3.20), se obţine:

$$\Lambda = \frac{1000}{CR_x} \cdot \frac{d}{A} \qquad (3.31)$$

Valoarea d/A se numeşte *constanta celulei* şi se determină experimental măsurând rezistenţa R_x a unui electrolit standard cu conductibilitate cunoscută; din relaţia (3.30), se obţine constanta celulei:

$$\frac{d}{A} = R_x \cdot k \qquad (3.32)$$

unde: k – conductivitatea (conductibilitatea specifică) a electrolitului standard.

Ca electrolit standard se foloseşte soluţia de KCl în diferite concentraţii (tabelul 3.8).

Tabelul 3.8. Conductibilităţile specifice ale unor soluţii de KCl

g KCl/kg de soluţie	k(ohm^{-1}. cm^{-1}) 18°C	k(ohm^{-1}. cm^{-1}) 25°C
71,1352	0,09784	0,11134
7,4191	0,01117	0,01286
0,7453	0,001221	0,001409

Electrozii din celula conductometrică sunt confecţionaţi din platină, suprafaţa lor, ca şi distanţa dintre ei fiind variabilă. Astfel, când electrolitul este bun conducător, electrozii au suprafaţa mică şi sunt aşezaţi la distanţă mare; când electrolitul este rău conducător, electrozii au suprafaţă mare, dar aşezaţi la distanţe mici.

Pentru a evita efectele de polarizare, electrozii de platină se acoperă cu negru de platină, utilizând procedeul electrolitic. În acest scop, se folosesc soluţii de H_2PtCl_6 de concentraţie 3% şi $Pb(CH_3COO)_2$ de concentraţie 0,025%.

Negrul de platină împiedică acumularea produşilor de electroliză prin catalizarea proceselor de încărcare şi descărcare a ionilor.

3.7.4. APLICAŢII GENERALE ALE CONDUCTOMETRIEI

Determinările de conductibilitate sunt larg utilizate la urmărirea reacţiilor chimice, la studiul structurii şi proprietăţilor combinaţiilor complexe, la determinarea constantelor de ionizare (de exemplu, a apei).

Un loc aparte în măsurările conductometrice îl constituie măsurările continue de conductanţă, realizate în scopul determinării atât a constantelor de ionizare, a solubilităţii sărurilor şi oxizilor, sau, în special, pentru urmărirea purităţii apei şi a încărcăturii ionice a acesteia.

Apa pură este caracterizată de o conductanţă mai slabă decât $1 \cdot 10^{-6}$ ohm^{-1}cm^{-1}. Puritatea apei este importantă atât în laborator, unde câteva ppm dintr-o sare dizolvată pot masca compusul de determinat, cât şi în industrie, ca apă de cazan sau în alte scopuri. Metoda conductometrică este considerată ca fiind una dintre cele mai bune procedee de determinare şi control al purităţii apei distilate.

Conductometria este utilizată în mod extensiv pentru controlul poluării apei de ploaie, râu, lac, mare, ca şi pentru detectarea surselor de poluanţi. Deoarece, această metodă se pretează la automatizare, permite controlul în foarte multe procese industriale.

3.7.5. APLICAŢII LA MĂSURAREA NOXELOR

Conductometria nu se foloseşte în analiza calitativă, datorită specificităţii reduse. În schimb, această metodă s-a dovedit a reprezenta un mijloc rapid şi precis pentru determinarea cantitativă a speciilor electroconductoare aflate în soluţie.

Aerul, care conţine o anumită noxă, este barbotat într-o soluţie absorbantă. Noxa gazoasă absorbită produce o modificare (creştere sau scădere) a conductibilităţii soluţiei respective. Diferenţa de conductibilitate înainte şi după introducerea aerului în soluţie este apoi măsurată şi utilizând o curbă etalon, se poate determina concentraţia necunoscută a poluantului respectiv.

Pentru determinarea concentraţiei unor noxe gazoase (SO_2, SO_3, NH_3, CO, H_2S, CO_2, CH_3SH) se folosesc analizoare conductometrice. Unele noxe se determină prin absorbţie directă (SO_2, Cl_2, HCl, CO_2, NO_2, C_2H_2) în diverşi absorbanţi, iar altele (CO, H_2S, NO, O_2) sunt sesizate drept consecinţă a unei reacţii prealabile.

La analizoarele conductometrice utilizate pentru determinarea SO_2, aerul este absorbit în soluție sulfurică pentru a se asigura o bună selectivitate. Se lucrează la un pH = 4, al celulei conductometrice pentru a elimina interferența CO_2. Pentru eliminarea interferenței NO_2, acesta se determină separat colorimetric și apoi se trasează o curbă de interferență conductometrică. NH_3 se reține pe vată minerală îmbibată cu Ag_2SO_4. Un astfel de analizor are o precizie de 3% pentru concentrații ale SO_2 în aer de ordinul ppm.

Dioxidul de carbon se poate determina conductometric prin absorbție în $Ba(OH)_2$. Amoniacul se măsoară conductometric după absorbție în soluție de acid boric.

3.7.6. PERFORMANȚELE CONDUCTOMETRIEI

La măsurarea conductibilității se pot înregistra o serie de erori:

– *eroarea de polarizare*, crește odată cu creșterea valorii conductibilității măsurate. Această eroare poate fi atenuată prin platinarea electrozilor sau utilizarea unui curent de înaltă frecvență.

– *eroarea de reactanță a celulei*, apare la anularea curentului în detector prin reglarea raportului R_1/R_2, în scopul măsurării valorii R_x. În realitate, la echilibru curentul nu se anulează, obținându-se o valoare minimă, fapt ce duce la scăderea preciziei. Această eroare se elimină utilizând un condensator variabil C (fig. 3.13.) montat în paralel cu rezistența R_x în puntea conductometrică.

– De asemenea, soluția din afara celulei prezintă o conductibilitate parazită, datorită câmpului electric al celulei care străbate peretele de sticlă al acesteia. De aceea, pentru creșterea fidelității, este necesar să se utilizeze celule termostatate în baie de ulei.

– *eroarea de temperatură*, apare în cazul celulelor netermostatate; în acest caz, o diferență de temperatură de $\pm 0{,}1^{\circ}C$, duce la o eroare de aproximativ 0,2%.

3.8. COULOMETRIA

3.8.1. PRINCIPII TEORETICE

Principiul metodei coulometrice constă în efectuarea electrolizei totale a substanței de analizat, concentrația acesteia calculându-se apoi din cantitatea de electricitate care este consumată în electroliză.

Deoarece pentru electroliza unui mol de substanță sunt necesari nF coulombi (conform legii lui Faraday), în cazul consumării a Q coulombi pentru electroliza unei cantități „m" de substanță se poate scrie:

$$m = \frac{QM}{nF} \tag{3.33}$$

unde:

M – masa moleculară (atomică) a substanței de analizat;

n – numărul de electroni care se schimbă în reacția de electrod;

F – numărul lui Faraday (96487 coulombi/echivalent gram).

Valoarea M/nF se numește *echivalent electrochimic* al compusului respectiv.

Pentru determinarea unei substanțe prin metoda coulometrică trebuie îndeplinite două condiții și anume:

a) cantitatea de electricitate Q asociată tuturor reacțiilor care au loc pe electrod trebuie să corespundă cantității de substanță de determinat;
b) electroliza trebuie să ducă la transformarea totală a substanței analizate.

Analiza coulometrică poate decurge în două moduri:

– prin intermediul unui proces *primar*, când are loc un transfer de electroni între electrod și substanța de determinat;

– printr-un proces *secundar*, adică la reacția electrochimică participă o a doua substanță (component intermediar), al cărei produs de electroliză reacționează apoi cu substanța de determinat.

Cantitatea de electricitate corespunzătoare reacțiilor electrochimice parțiale trebuie să corespundă unui consum de electricitate echivalent reacției globale (randamentul determinării să fie 100%), fapt ce se asigură prin alegerea corectă a potențialului electrodului de lucru (astfel încât să fie excluse reacțiile parazitare).

În figura 3.14. sunt prezentate condițiile electrolizei (curbele curent – potențial) și alegerea potențialului de lucru.

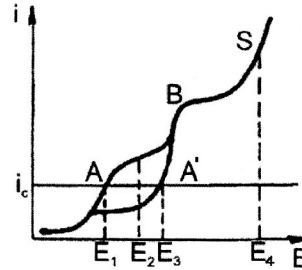


Figura 3.14. Curbele i - E şi alegerea potenţialului electrodului de lucru

Când potenţialul electrodului de lucru ia valoarea E_1 sau E_2, are loc reacţia primară a substanţei de determinat A; la valoarea E_3 a potenţialului electrodului de lucru, substanţa A se determină parţial printr-un proces primar, parţial prin intermediul unui proces secundar (prin intermediarul B). Dacă potenţialul electrodului de lucru ia valoarea E_4, în afara reacţiilor enumerate mai sus, se va produce şi reacţia electrochimică a electrolitului indiferent sau solventului (S). După modul cum se realizează controlul potenţialului electrodului de lucru, metodele coulometrice pot fi: la curent constant sau la potenţial constant.

3.8.1.1. Coulometria la curent constant

În metoda coulometrică la curent constant, potenţialul electrodului de lucru se stabilizează (controlează) *intern*, cu ajutorul *intermediarului*. Electroliza are loc la curent constant, i_c (fig. 3.14.).

Potenţialul electrodului la început este E_1, având loc reacţia primară a substanţei A. Când intensitatea curentului limită al substanţei scade sub valoarea i_c (curba A), potenţialul electrodului de lucru ia valoarea E_3 în prezenţa intermediarului coulometric sau valoarea E_4 în absenţa acestuia.

Curentul limită corespunzător intermediarului nu descreşte sub valoarea curentului de electroliză când intermediarul se găseşte în exces. Potenţialul electrodului de lucru se stabilizează la valoarea E_3, astfel intermediarul acţionând ca un *tampon redox*. Uneori rolul intermediarului îl are *solventul* sau *materialul electrodului*. Deoarece din intermediarul coulometric rezultă în urma electrolizei un titrant al substanţei de analizat, metoda coulometrică la curent constant se numeşte *titrare coulometrică*.

Cantitatea de electricitate consumată va fi dată de produsul $i \cdot t$ (t – timpul de electroliză). Sfârşitul electrolizei este detectat prin diferite metode: potenţiometrie, amperometrie şi fotometrie.

Titrări coulometrice primare

În titrările coulometrice primare la curent constant, substanța de determinat reacționează direct la electrod. Nici o altă substanță nu trebuie să suporte transformări electrochimice la electrodul de lucru până ce nu sunt atinse potențialele de cel puțin 0,5 V din valoarea dorită. O arie majoră de aplicații a acestui tip de titrări implică cazul în care materialul electrodului participă la reacțiile electrolitice. De exemplu, la determinarea Cl^- cu anod de Ag, la începutul determinării are loc reacția primară:

$$Cl^- + Ag^0 \rightarrow AgCl(s) + e^-$$

Când curentul limită al ionilor Cl^- scade sub valoarea curentului constant aplicat la anod, se produce reacția secundară:

$$Ag^0 \rightarrow Ag^+ + e^-$$

Ionii Ag^+ reacționează cu ionii Cl^- rămași în soluție, efectul global fiind același – formarea precipitatului de AgCl – cu toate că ulterior s-a produs o reacție electrochimică secundară.

Titrări coulometrice secundare

În acest caz, este generat cantitativ, printr-un proces electrochimic, un intermediar, care apoi reacționează direct cu substanța de determinat. Astfel, există două sisteme redox: al substanței de analizat și al intermediarului. În soluția de bază nu trebuie să se producă reacții electrochimice ale altor sisteme. Intermediarul se alege astfel ca potențialul său redox standard să fie situat între potențialul redox al sistemului ce conține substanța de dozat și potențialul de descompunere electrochimică a soluției de bază.

Metoda coulometrică la curent constant este rapidă, timpul de electroliză fiind de 2 – 3 min., în condițiile existenței unui mare exces al sistemului redox intermediar și deci a posibilității aplicării unor curenți mari. Dezavantajul major constă însă într-o selectivitate redusă, dată fiind existența unui număr mic de sisteme intermediare accesibile.

3.8.1.2. Coulometria la potențial constant

Această metodă se aplică în două variante și anume, în cele mai multe cazuri se menține un potențial constant al electrodului de lucru, dar se utilizează și metoda coulometrică la potențial variabil.

Dată fiind scăderea concentrației ionilor de analizat în cursul electrolizei, potențialul electrodului de lucru devine mai pozitiv (în cazul oxidărilor) sau mai

negativ (în cazul reducerilor), astfel că se pot produce la un moment dat diverse reacții electrochimice nedorite care împiedică determinarea. De aceea, este necesară stabilizarea potențialului electrodului de lucru. În cazul metodei coulometrice la potențial constant, potențialul electrodului de lucru se controlează extern, modificând continuu tensiunea celulei la o valoare corespunzătoare curentului limită a speciei ionice analizate (respectiv valoarea E_2 în figura 3.14.).

Sfârșitul electrolizei este indicat prin descreșterea curentului la valoarea curentului rezidual sau prin descreșterea curentului la o valoare de 0,1% (sau mai puțin) din valoarea inițială.

Alegerea potențialului electrodului de lucru

Electroliza unui compus într-o celulă de electroliză are loc în momentul când concentrațiile speciilor ionice ating valoarea de echilibru care este determinată de potențialul de lucru ales pe baza considerațiilor prezentate în capitolul precedent.

Pentru reacțiile de oxidare, potențialul de lucru trebuie să fie mai pozitiv comparativ cu potențialul de echilibru, iar pentru reacțiile de reducere, acest potențial de lucru trebuie să fie mai negativ decât cel de echilibru.

Conform relației lui Nernst, pentru un proces reversibil de oxido – reducere de tipul $ox + ne^- \leftrightharpoons red$, potențialul de echilibru are valoarea:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \tag{3.34}$$

unde: a_{ox}, a_{red} – activitatea formei oxidate, respectiv reduse;
E^0 – potențialul standard al sistemului redox.

Ținând seama că $a_{ox} = [ox] \cdot f_{ox}$ și $a_{red} = [red] \cdot f_{red}$ (unde [ox],[red] = concentrațiile formei oxidate, respectivredusă, f_{ox}, f_{red} = coeficienții de activitate corespunzători), relația (3.34) devine:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox] \cdot f_{ox}}{[red] \cdot f_{red}} \tag{3.35}$$

Coeficienții de activitate se consideră constanți în timpul electrolizei, iar relația (3.35) devine:

$$E = E^{0*} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]} \tag{3.36}$$

unde: $E^{0*} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{ox}}{f_{red}}$.

Calculul potențialului de electrod necesar realizării unui anumit grad de transformare al substanței de analizat

1. Produsul electrozilor este solubil

Se consideră gradul de transformare λ al compusului supus electrolizei; în cazul unui proces de reducere, concentrația formei oxidate scade (catodul devenind mai negativ) iar λ este dat de relația:

$$\lambda = \frac{[ox]_0 - [ox]}{[red]} \tag{3.37}$$

unde: $[ox]_0$ – concentrația inițială a compusului supus electrolizei:

$[ox]$ – concentrația compusului de analizat la sfârșitul dozării.

Se observă că $[ox] = (1-\lambda)[ox]_0$ și $[red] = [ox]_0 \lambda$, iar relația (3.36) devine:

$$E = E^{0*} + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{1-\lambda}{\lambda} \tag{3.38}$$

adică potențialul electrodului de lucru nu depinde de concentrația inițială a compusului de analizat. Pentru un grad de transformare $\lambda = 0{,}999$ (99,9%), potențialul electrodului de lucru trebuie să fie mai negativ decât E^{0*} cu $3 \times 0{,}059/n$ volți.

2. Produsul electrolizei este un solid depus pe un electrod inert

Considerând că în urma reducerii unui cation stratul de metal format acoperă complet electrodul înainte de sfârșitul electrolizei, activitatea formei reduse este constantă.

Ținând seama de acest fapt, relația (3.36) devine:

$$E = E^{0*} + \frac{0{,}059}{n} \log [ox] \tag{3.39}$$

sau

$$E = E^{0^*} + \frac{0,059}{n}\log(1-\lambda)[ox]_0 \qquad (3.40)$$

adică, în acest caz potențialul electrodului de lucru depinde de concentrația inițială a ionului de determinat.

Se poate considera că separarea unui ion metalic este completă atunci când concentrația acestuia scade la 10^{-4} –a parte din valoarea inițială. Această separare se realizează dacă potențialul este mai negativ cu $4 \times 0,059/n$ volți decât potențialul inițial. În practică, potențialul catodului se alege cu 0,2 volți mai negativ decât potențialul de descărcare al ionului respectiv.

3. Catodul de mercur

Electroliza cu catod de mercur prezintă un interes deosebit în analiza coulometrică, deoarece în acest caz datele polarografice pot fi folosite pentru stabilirea condițiilor electrolizei.

Când un metal se reduce pe catodul de mercur se formează un amalgam:

$$Me^{n+} + Hg + ne^- \rightarrow MeHg \qquad (3.41)$$

Potențialul catodului de mercur este:

$$E = E^{0a} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Me}^{n+}a_{Hg}}{a_{MeHg}} \qquad (3.42)$$

unde:

E^{0a} – potențialul redox standard;

$a_{Me^{n+}}$ – activitatea ionului de determinat;

a_{MeHg} – activitatea amalgamului la suprafața electrodului de mercur;

a_{Hg} – activitatea Hg în amalgam.

Știind că activitatea = concentrația × coeficientul de activitate, iar coeficienții de activitate sunt constanți, relația (3.42) devine:

$$E = E^{0a^*} + \frac{RT}{nF}\ln\frac{[Me^{n+}]}{[MeHg]} \qquad (3.43)$$

unde $E^{0a*} = E^{0a} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Hg} \cdot f_{Me^{n+}}}{f_{MeHg}}$

Pentru un anumit grad de transformare, λ, al ionilor metalici, concentrațiile de echilibru vor fi:

$$[Me^{n+}]_e = [Me^{n+}]_0 (1 - \lambda)$$
$$[MeHg]_e = [Me^{n+}]_0 \cdot \frac{V_s}{V_{Hg}} \cdot \lambda \qquad (3.44)$$

unde indicele „e" indică concentrația de echilibru, iar indicele „0" concentrația inițială; V_S - volumul soluției; V_{Hg} - volumul Hg.

Înlocuind relația (3.44) în relația (3.43) se obține potențialul de echilibru al catodului de mercur:

$$E = E^{0a*} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{V_{Hg}}{V_S} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1-\lambda}{\lambda} \qquad (3.45)$$

Relația (3.45) arată că potențialul electrodului de lucru depinde de raportul dintre volumul de mercur şi volumul soluției.

Deoarece E^{0a*} (numit şi *potențial formal*) este egal cu potențialul de undă polarografic (determinat în același mediu), $E_{1/2}$, relația (3.45) devine:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1-\lambda}{\lambda} \qquad (3.46)$$

Pentru o separare de 99,9% a ionului de analizat pe catod de mercur, trebuie să se lucreze la un potențial mai negativ cu $3 \times 0{,}059/n$ volți decât potențialul de echilibru, $E_{1/2}$. Similar, pentru o dizolvare de 99,9% a unui metal din amalgam, potențialul electrodului de lucru trebuie să fie mai pozitiv ca $3 \times 0{,}059/n$ volți decât potențialul de echilibru.

Cantitatea de electricitate Q, consumată la electroliza substanței de analizat (de la începutul electrolizei până la timpul t) se obține cu ajutorul relației:

$$Q = \int_0^t i_t dt \tag{3.47}$$

unde: i_t – valoarea curentului la timpul t.

În coulometria la potențial constant, curentul scade în timp, datorită consumării ionului de analizat, până la valoarea curentului rezidual; în orice moment, t, curentul este proporțional cu concentrația speciei analizate existente în soluție, C_t:

$$i_t = \frac{nFADC_t}{\delta} \tag{3.48}$$

unde:

A – suprafața electrodului;

D – coeficientul de difuziune;

δ – grosimea stratului de difuzie.

Conform legii lui Faraday, variația vitezei cu timpul este dată de relația:

$$\frac{dC_t}{dt} = -\frac{i_t}{nFV} \tag{3.49}$$

sau

$$i_t = -nFV\frac{dC_t}{dt} \tag{3.50}$$

unde V – volumul soluției.

Din relațiile (3.48) și (3.50) se obține:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{ADC_t}{V\delta} \tag{3.51}$$

Integrând relația (3.51) rezultă:

$$C_t = C_0 e^{-\frac{ADt}{V\delta}} \tag{3.52}$$

sau

$$C_t = C_0 e^{-kt} \tag{3.53}$$

unde $k = \frac{AD}{V\delta}$.

Deoarece curentul este proporțional cu concentrația se poate scrie pe baza relației (3.53):

$$i_t = i_0 e^{-kt} \tag{3.54}$$

Numărul de coulombi consumați până la timpul t, vor fi, conform relațiilor (3.47) și (3.54):

$$Q = \int_0^t i_o e^{-kt} dt = \left(\frac{i_0}{k} - \frac{i_t}{k} \right) \tag{3.55}$$

Valoarea acestei integrale se determină în două moduri:

a) cu ajutorul unor *integratori* curent – timp,

b) prin *calcul* din datele experimentale.

În acest scop se efectuează electroliza până la o transformare de 90 – 99% (pentru o transformare de 100% ar fi necesar un timp foarte lung). Se determină câteva valori ale lui i_t și Q_t utilizând un coulometru, apoi se întocmește graficul $Q_t - i_t$. Prin extrapolarea dreptei $Q_t - i_t$ la i = 0 se obține valoarea Q_∞ a integralei pentru $t = \infty$.

O altă metodă calculează valoarea integralei limita, Q_∞ cu ajutorul valorilor i_0 și k, astfel: conform relației (3.55) se poate scrie:

$$Q = 0{,}43 \frac{i_0}{k} \tag{3.56}$$

În timpul desfășurării electrolizei, se măsoară un număr de valori ale lui i_t și se întocmește graficul $i_t - t$, obținându-se o dreaptă a cărei pantă este k și a cărei ordonată la origine este $\log i_0$.

3.8.1.3. Coulometria la potențial variabil

Substanța de analizat se depune pe un electrod de platină, iar apoi substanța se redizolvă anodic la un potențial care variază liniar cu timpul. Se trasează curba i – t a procesului anodic de redizolvare, iar integrala $Q = \int idt$ a acestui proces este proporțională cu suprafața delimitată de curbă și axele de

coordonate. Se trasează o curbă similară pentru soluția de bază. Numărul de coulombi necesari dizolvării anodice (respectiv concentrația substanței de analizat) este proporțional cu aria dintre cele două curbe.

3.8.2. REALIZARE EXPERIMENTALĂ

3.8.2.1. Coulometria la curent constant

Schema unui montaj utilizat în coulometria la curent constant este prezentată în figura 3.15.

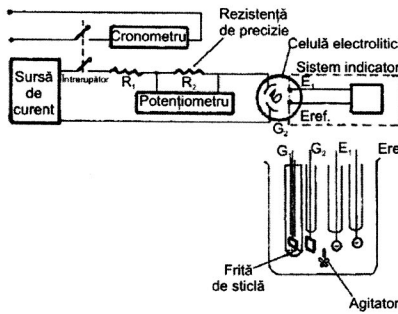


Figura 3.15. Schema unui aparat folosit în coulometria la curent constant

Celula de electroliză conține patru electrozi: doi electrozi generatori (G_1 și G_2) și doi electrozi indicatori (E_1 și E_{ref}) care indică sfârșitul electrolizei.

Celula este alimentată de o sursă de curent bine stabilizată. În acest scop, înainte de a începe electroliza, sursa se scurtcircuitează prin rezistența R_1. Intensitatea curentului se calculează din căderea de potențial de pe rezistența R_2, conform legii lui Ohm. Timpul de electroliză este măsurat cu ajutorul cronometrului existent în sistem. În coulometrul descris în figura 3.15, titrantul necesar pentru dozare este generat în soluția care urmează să fie dozată. Când sistemul în care se generează reactivul (titrantul) nu este compatibil cu sistemul de dozat, generarea titrantului se realizează într-o celulă separată.

3.8.2.2. Coulometria la potențial constant

Schema unui aparat folosit în coulometria la potențial constant este prezentată în figura 3.16.

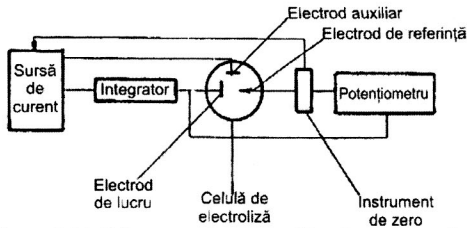


Figura 3.16. Schema unui aparat utilizat în coulometria la potențial constant

Celula de electroliză are trei electrozi: electrodul de lucru, confecționat de obicei din Pt, electrodul de referință și cel auxiliar.

Celula este alimentată de o sursă de curent a cărei tensiune este variabilă. Diferența de potențial dintre electrodul de lucru și cel de referință (care se menține constantă) este urmărită cu ajutorul potențiometrului. Potențialul electrodului de lucru se reglează automat sau manual. Reglarea automată se bazează pe principiul conexiunii inverse: când instrumentul de zero indică un semnal de dezechilibru, adică o diferență de potențial datorită unei decompensări, aceasta acționează asupra sursei de curent care restabilește potențialul.

3.8.3. APLICAȚII LA MĂSURAREA NOXELOR ÎN MEDIUL PROFESIONAL

Pentru determinarea unor noxe atmosferice industriale (SO_2, H_2S, CH_3SH, NO_x, Cl_2, O_3) s-au construit o serie de analizoare coulmetrice, care efectuează determinarea automată a acestora.

Pentru determinarea SO_2, se folosește o titrare coulometrică secundară: prin electroliza unei soluții de KBr se dezvoltă brom, care apoi reacționează cu SO_2 prezent în aerul care pătrunde în celula coulometrică, conform reacțiilor:

$$H_2O + SO_2 \rightarrow SO_3^{2-} + 2H^+$$

$$SO_3^{2-} + H_2O + Br_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2Br^- + 2H^+$$

Pentru îndepărtarea interferenților (H_2S, mercaptani, O_3) se folosesc filtre ce conțin $AgNO_3$, $HgCl_2$ sau acetat de plumb, acetat de cadmiu, acetat de bismut. Domeniul de măsurare este 0 – 8 mg/m^3, iar limita de detecție ajunge la 0,010 mg SO_2/m^3. Reproductibilitatea metodei de analiză s-a estimat a fi de ± 2%, iar timpul de analiză de 2,5 min.

Alte analizoare utilizează pentru titrarea SO_2, iod generat de o soluție de KIO_3, având un domeniu de măsurare cuprins între 0 – 12 mg SO_2/m^3, cu o eroare de ± 5%. Pentru determinarea CH_3SH și H_2S se folosesc celule de electroliză ce conțin drept electrolit, iod iodurat în acid sulfuric. Determinarea ozonului și a dioxidului de azot se face trecând aerul prin celula electrolitică ce conține iodura de potasiu. Iodul pus în libertate de noxe este redus la catodul celulei, cantitatea de curent produsă în circuitul exterior fiind proporțională cu cantitatea de iod eliberată.

3.8.4. PERFORMANȚELE COULOMETRIEI

Analiza coulometrică la curent constant durează câteva minute (2 – 3 min.), dar metoda este puțin selectivă din cauza existenței unui număr mic de sisteme redox tampon. *Fidelitatea metodei* este de aproximativ ± 0,1%.

În coulometria la potențial constant timpul de analiză este mai lung (30 min – 1h), dar selectivitatea este asigurată prin alegerea unor potențiale adecvate pentru electrodul de lucru. *Eroarea de justețe a metodei* este mai mare comparativ cu determinarea coulometrică la curent constant, situându-se la valori de ± 1%.

4. ASPECTE PRIVIND AUTOMATIZAREA ÎN CONTROLUL ANALITIC

4.1. CONCEPTUL DE AUTOMATIZARE

Uniunea Internațională de Chimie pură și Aplicată (IUPAC), prin comisia sa pentru stabilirea Nomenclaturii în Chimia Analitică a stabilit definiții riguroase pentru terminologia utilizată în analiza automată. Astfel, automatizarea este definită ca „utilizarea combinațiilor de dispozitive mecanice și instrumentale în scopul înlocuirii, perfecționării sau extinderii efortului uman, a creșterii performanțelor unui proces dat în care cel puțin operația majoră a procesului este controlată fără intervenția analistului printr-un mecanism cu conexiune inversă".

În prezent, majoritatea analizoarelor automate, bazate pe un proces spectral de măsură, încep cu proba analitică și se termină cu afișarea rezultatelor analitice. Automatizarea procesului de prelevare și preparare a probelor în vederea obținerii probei analitice (supuse procesului spectral de măsură) este mai greu de realizat, fiindcă în acest caz intervin mulți factori dependenți de natura și compoziția materialului de investigat.

În general, probele analitice în cadrul proceselor analitice spectrale de determinare a poluanților atmosferici pot fi gazoase, solide și cel mai des lichide. În toate aceste cazuri, analizele automate pot fi efectuate prin una dintre cele două posibilități: continuu sau discontinuu, mai rar printr-o combinație a acestora.

În cazul metodelor discontinue sau discrete, probele analitice obținute sunt transportate individual printr-un sistem mecanic de la locul de păstrare a probelor, la unitatea de măsură a instrumentului analitic.

Dacă se aplică o metodă continuă de analiză automată a probelor analitice se pot distinge mai multe cazuri. Un prim exemplu ar fi dat de posibilitatea introducerii probelor individuale într-un mediu lichid în curgere continuă cu ajutorul unei pompe peristaltice, iar adăugarea reactivilor s-ar efectua în același mod în mediul lichid utilizat.

Un alt exemplu, este dat de introducerea continuă a probelor gazoase de analizat într-o celulă de măsurare a absorbției radiației IR, cu ajutorul unei pompe de aspirare a amestecului gazos. Pentru probele lichide, numărul de analize efectuate într-o oră, reprezintă un parametru important; astfel, de exemplu, analizoarele automate comercializate, bazate pe determinări spectometrice în vizibil pot efectua un număr de ordinul sutelor de analize în varianta discontinuă, pe când în varianta continuă acest număr este sub 100 de analize.

În domeniul analizei de control (controlul calității produselor, analiza clinică, a mediului, etc.) datorită creşterii necesităților de obținere a unor cantități de informație mai mare, într-un interval de timp cât mai mic posibil, problema automatizării metodelor analitice a devenit o prioritate. Aceasta se poate vedea în numărul mare de monitoare automate, realizate şi perfecționate în ultimii 20 de ani.

Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească un instrument ideal, utilizat la determinarea automată a unor poluanți atmosferici sunt următoarele:

- să aibă o bună selectivitate sau specificitate;
- să aibă o mare sensibilitate astfel încât să se poată determina limitele de concentrații ale noxelor impuse prin norme republicane;
- să prezinte o bună corelație în raport cu metodele existente;
- calibrarea să se facă în mod automat;
- linia de bază a semnalului analitic să fie cât mai stabilă;
- parametrii dați de precizie şi exactitate ai metodei utilizate să se mențină într-un interval mic de valori, pe perioade lungi de timp;
- măsurătoarea să se poată efectua fără asistența analistului pentru o perioadă lungă de timp;
- instrumentul să aibă o mare fiabilitate;
- timpul de răspuns să fie rapid, adică instrumentul să răspundă rapid la fluctuații bruşte ale concentrației analitului din probă;
- prelevarea probei să se facă automat, iar proba de aer să fie reprezentativă pentru atmosfera studiată;
- afişarea directă a rezultatelor sau a semnalelor analitice;
- transmiterea şi prelucrarea automată a datelor;
- protecția împotriva schimbărilor de climă, a caracterului corosiv al unor noxe din aer, precum şi protecția împotriva unor eventuale acte de vandalism.

4.2. METODE SPECTOMETRICE AUTOMATIZATE

Un proces automatizat de analiză a unui set de probe analitice, de obicei elimină efortul uman şi influențează parametrii analitici dați de precizie şi exactitate, reduce prețul de cost al unei analize, scurtând timpul de analiză şi mărind eficiența.

Aceste trăsături sunt utilizate în special în cazul metodelor spectrometrice UV – Viz de analiză. Mai întâi au fost automatizate, deşi cel mai corect termen este „mecanizate" operațiile de preparare a probelor analitice (precum diluarea, adăugarea de reactivi de culoare) transvazarea acestora în cuvele de măsurare, golirea şi spălarea cuvelor. Apoi au apărut sisteme discontinue complet automatizate, capabile să efectueze mai multe analize simultan.

Coordonarea mai multor operații în timpul procesului de analiză a stimulat dezvoltarea mai multor tipuri de tehnici în continuu pentru

amestecurile de reacție: analiza în flux continuu segmentat (SCFA) și analiza în flux nesegmentată sau analiza prin injectare în flux („flow injection analysis", FIA). În cele din urmă, automatizarea a cuprins întregul sistem analitic de măsură, bazat pe un proces spectral de absorbție, începând cu prepararea probelor analitice și terminând cu evaluarea datelor spectrale obținute.

În cadrul tehnicii SCFA prelevarea unui volum din proba de analizat precum și operațiile de distribuire a reactivilor sunt efectuate cu ajutorul pompelor peristaltice multicanal (până la 32 canale), având parametri prestabiliți pentru volumele luate și secvențele de timp. Proba și soluțiile de reactivi sunt aspirate pe rând din vase într-un container rotativ. Simultan este distribuit aer sau un gaz inert care împarte amestecul de reacție într-un set de segmente (bule) de gaz. Separarea analiților de unii componenți nedoriți, precum compușii macromoleculari, se realizează într-un vas de dializă, încălzit la 20 – 60°C, constând din două spirale concentrice, situate într-un bloc de teflon sau polipropilenă, despărțite printr-o membrană semipermeabilă din celofan. După această separare urmează reacția de culoare ce se realizează într-o altă spirală încălzită. După terminarea reacției de culoare, segmentele gazoase sunt îndepărtate cu ajutorul unui separator, iar fluidul continuu nesegmentat este trecut în volume mici (10 – 500 μL) prin celula de măsurare continuă a unui spectrometru UV – Viz cu dublu fascicul.

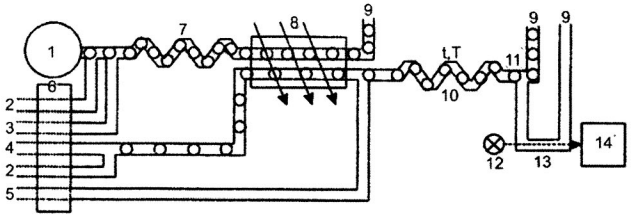


Figura 4.1. Diagrama bloc a unui analizor SCFA
1-proba; 2-sursa de aer sau gaz inert; 3-5 amestecuri de reactanți necesari; 6-pompa peristaltică; 7-spirala de amestecare; 8-unitate de dializă, 9-sistemul de spălare; 10-spirala de termostatare și amestecare; 11-separator; 12-sursa de radiție; 13-celula de măsurare continuă; 14-înregistrator

Tehnica SCFA este mult utilizată în analiza de rutină, clinică sau în domeniul mediului ambiant. Exemple de instrumente comercializate bazate pe această tehnică sunt *TECHNICON AUTOANALYSER II* (pentru analiza a 120 probe pe oră) și *TECHNICON AUTOANALYSER III*, care este controlat de un calculator. Această tehnică este foarte utilă în laboratoarele în care intervine un mare volum de muncă, iar probele de analizat sunt uniforme.

În cadrul tehnicii *FIA,* volume foarte exacte (9 – 600 μL) de soluții de probă, sunt injectate într-un fluid – electrolit reactant sau amestec de reactanți în curgere laminară prin tuburi cu diametrul interior de 0,2 – 1 mm. Proba astfel injectată ia forma unei zone discrete. Proba poate fi introdusă în fluid și cu ajutorul unei valve clapă (100 – 200 μL probă), rotativă (50 – 600 μL) sau cromatografică (5 – 50 μL).

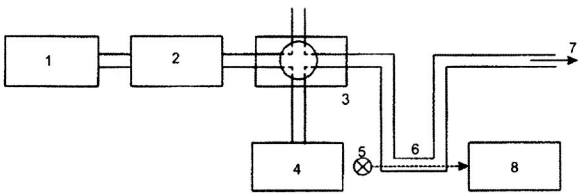


Figura 4.2. Diagrama bloc a unui analizor FIA
1-pompă; 2-fluid de reacție; 3-injector,; 4-probă; 5-sursa de radiație; 6-celula de măsură; 7-unitate de spălare; 8-unitate de procesare a informației

În cazul metodelor de analiză în flux segmentat s-a crezut că bulele de aer ce segmentează fluxul sunt vitale, pentru a se putea realiza o analiză în flux continuu. Acestea sunt necesare pentru a împiedica o dispersie prea mare a probei, pentru a genera o amestecare turbulentă în fiecare secțiune de lichid și pentru a curăța pereții tubului evitându-se în acest mod contaminarea reciprocă a probelor.

Metoda de analiză prin injectare în flux demonstrează însă că bulele de aer nu sunt necesare pentru efectuarea unei analize în flux continuu, absența lor ducând la următoarele avantaje:

- o viteză mare de analiză (100 – 300 probe pe oră);
- o micșorare a timpului de răspuns (de obicei mai puțin de un minut de la injectarea probei până la obținerea rezultatului);
- un timp mult mai scurt necesar pentru punerea în funcțiune a aparatului (mai puțin de 5 minute);
- cu excepția dispozitivului de injectare, aparatura necesară este mult mai simplă și mai ușor de adaptat diferitelor metode de analiză.

La injectarea unei probe într-un flux de reactivi zona ce conține proba va avea un profil de concentrație dreptunghiular. Pe măsură ce zona se deplasează are loc o dispersie a zonei, o lățire a acesteia. Forma rezultată este determinată de două fenomene. Primul constă în convecția ce rezultă din curgerea laminară, pentru ca fluidul din centrul tubului să se deplaseze mai repede decât fluidul din vecinătatea pereților tubului. Aceasta dă naștere profilului parabolic al zonei.

Al doilea fenomen ce determină lățirea zonei este difuzia. În principiu, difuzia poate avea două componente: radială (perpendicular pe direcția curgerii) și longitudinală (în direcția curgerii). Difuzia longitudinală nu are practic importanță în cazul unor tuburi subțiri, în schimb difuzia radială este întotdeauna importantă la curgerea unui fluid prin tuburi cu diametrul interior mic. La valori mici ale vitezei fluxului, acest tip de difuziune poate fi factorul determinant al dispersiei. În asemenea condiții se obține un profil al concentrației de forma curbei lui Gauss.

În cazul analizei prin injectare în flux se lucrează de obicei în condiții experimentale pentru care dispersia se datorează atât convecției cât și difuziei.

Exemple de instrumente automate tip FIA sunt următoarele:
System FIA 5020 (Germania), *Breda* (Olanda), *Fiatron* (SUA), *Bifok* (Suedia), *FIC S* (Japonia).

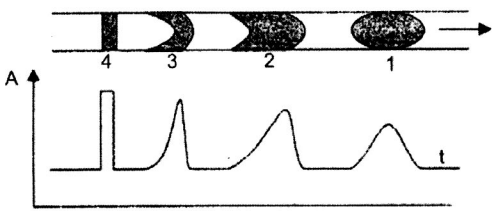


Figura 4.3. Profile de concentrații și fenomene care au loc în fluid

Efectele convecției și difuziei asupra profilelor de concentrație ale substanțelor de analizat ce ajung la detector sunt:
1) în absența dispersiei; 2) dispersie datorată convecției; 3) dispersie datorată convecției și difuziei radiale; 4) dispersie datorată difuziei

O altă tehnică spectrometrică foarte utilizată în laboratoarele de control analitic este spectrometria de absorbție atomică (SAA). Pentru automatizarea completă a acestei tehnici este necesară automatizarea introducerii probei analitice în sistemul de atomizare a unui spectrometru de absorbție atomică cu flacără.

S-au realizat până în prezent două moduri automatizate de introducere a probei: metode discontinue, utilizând un distribuitor automat al probelor și metode continue care utilizează pompe de aspirare a probei lichide.

Spectrometria de absorbție moleculară în IR a făcut obiectul automatizării în special pentru probe gazoase. Astfel, s-au realizat analizoare automate în IR de tip nedispersiv în vederea determinării continue a unor poluanți anorganici din atmosferă.

O problemă destul de des întâlnită în cadrul analizoarelor în flux continuu este dată de variația semnalului în timp, numit drift, ce afectează exactitatea determinărilor analitice. Aceasta se datorează mai multor cauze în special legate de fiabilitatea diverselor părți componente ale analizorului. *Driftul* se manifestă în două moduri: driftul liniei de bază („baseline drift") și driftul măsurării semnalului analitic („peak – reading drift"), acesta din urmă având drept cauză modificarea în timp a sensibilității măsurătorii proprietății fizice. Driftul liniei de bază poate fi observat vizual, în timp ce driftul măsurării semnalului analitic poate fi stabilit prin intercalarea unor soluții de calibrare, la intervale regulate de timp, între probele de analizat. Acesta din urmă poate fi luat ca o eroare sistematică, pe baza căruia valorile determinărilor pot fi corecte.

Automatizarea metodelor spectrometrice de emisie moleculară s-a dezvoltat oarecum paralel cu automatizarea metodelor spectrometrice de absorbție moleculară, în special cele UV – Viz.

Dintre metodele spectrometrice de emisie moleculară, cele de fluorescență au cele mai largi aplicații analitice, caracterizându-se printr-o sensibilitate și selectivitate mare. Analizoarele automate, bazate pe măsurarea intensității de fluorescență, utilizează cel mai des sistemul Auto Analyser de introducere continuă a probelor analitice.

Prima aplicație de determinare directă printr-o metodă de emisie de fluorescență automatizată a unui poluant anorganic din aerul ambiant, sau de la surse de poluare este datorată lui Okabe și se referă la determinarea SO_2 .

Asemănătoare din punct de vedere instrumental cu absorbția atomică în flacără, metodele spectrometrice de emisie atomică în flacără sunt caracterizate prin aceleași tipuri de automatizări în ceea ce privește introducerea probei analitice în sistemul de analizare. Cerințele practice cu privire la această tehnică spectrometrică (cum este domeniul analizei poluanților) se referă la posibilitatea determinării automate a două sau mai multe elemente din proba analitică. În acest caz, importantă este modalitatea de măsurare la mai multe lungimi de undă, analiza necesitând un timp de analiză și un volum de probă mai mare. Măsurarea și alegerea lungimilor de undă se pot efectua automat, asistate de un microprocesor.

4.3. METODELE ELECTROCHIMICE AUTOMATIZATE

Celulele electrochimice utilizate pentru măsurarea concentrațiilor unor poluanți atmosferici antropogeni (CO, SO_2, oxizi de azot, hidrocarburi etc.) se bazează pe principiul general prin care amestecul gazos și un electrolit lichid sunt aduși în contact pentru a reacționa la un electrod de măsurare, permeabil pentru gaze. Electrodul și soluția electrolitică sunt astfel selectate încât un anumit gaz difuzează spre un electrod – electrolit cu o viteză proporțională cu concentrația gazului urmărit în faza gazoasă.

Prin reacția de oxidare se produce un curent electric a cărui mărime este direct proporțională cu viteza de reacție și astfel cu concentrația gazului din amestecul gazos.

Celulele electrochimice pot fi de tip galvanic în care electrodul de măsurare este folosit ca un electrod de referință nepolarizabil, de rezistență mică, iar reacția produce un curent electric spontan între cei doi electrozi, fără a se aplica o tensiune exterioară asupra lor. Pe de altă parte s-au realizat celule de tip polarografic, în care o tensiune exterioară dată este aplicată asupra celor doi electrozi, de măsurare și de referință, tensiune care în absența gazului de detectat polarizează sistemul. Când electrodul de măsurare este expus față de un gaz de detectat, atunci va apare un curent care este o funcție de concentrația gazului. De obicei, se mai adaugă un electrod auxiliar sistemului de electrozi, pentru completarea sistemului electric. Utilizarea acestor celule ridică o mare problemă practică, prin faptul că electrodul de măsurare devine colmatabil în timp, iar viteza de reacție pe el variază în acest fel. Ca urmare, curentul obținut în timp nu este constant pentru aceeași concentrație a poluantului gazos, fiind necesare recalibrări ulterioare.

În continuare se prezintă un exemplu de monitor pentru urmărirea concentrațiilor de bioxid de sulf din aer, produs de firma Philips și denumit *modl. PW 9755*. Diagrama bloc a acestui model este:

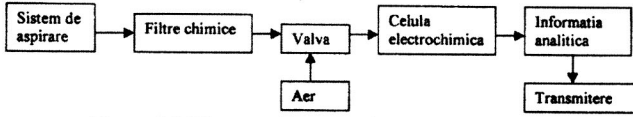


Figura 4.4. Diagrama bloc a monitorului de tip PW 9755

Acest monitor se bazează pe principiul titrării coulometrice continue. O soluție electrochimică conține KBr, H_2SO_4 și Br_2 în concentrații foarte mici. Dacă SO_2 este prezent în aerul care este barbotat prin soluția electrochimică, acesta va reacționa cu Br_2 obținându-se Br^-:

$$H_2O + SO_2 \rightarrow SO_3^{2-} + 2H^+$$
$$H_2O + SO_3^{2-} + Br_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2Br^- + 2H^+$$

Variația concentrației ionului Br^- este urmărită cu ajutorul unei celule coulometrice a cărei schemă este următoarea:

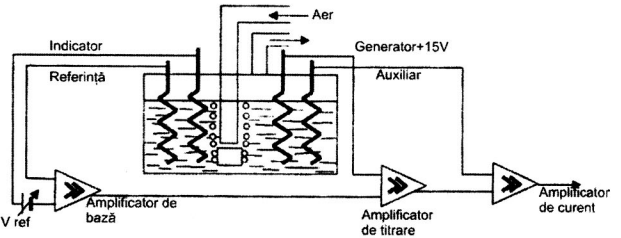


Figura 4.5. Schema celulei coulometrice de determinare a concentrației ionului brom

Deși metoda nu este specifică pentru determinarea SO_2, ceilalți poluanți atmosferici sunt înlăturați cu ajutorul filtrelor selective. Astfel de filtre pot conține, de exemplu, $AgNO_3$ sau $HgCl_2$, dacă se urmărește reținerea H_2S sau a mercaptanilor, precum și descompunerea ozonului. Monitorul poate fi lăsat nesupravegheat timp de trei luni, determinările fiind exacte pentru perioade lungi de timp.

Un dispozitiv automat de determinare a CO a fost realizat de Allen, bazat pe reacția de reducere a I_2O_5 cu CO din aerul atmosferic poluat:

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow 5CO_2 + I_2$$

I_2 eliberat este determinat ulterior cu ajutorul unei celule galvanice.

Întreg sistemul este automatizat, începând cu prelevarea probei de aer și terminând cu înregistrarea semnalului analitic.

4.4. SISTEME ANALITICE BAZATE PE TRANSMISIA DATELOR

Introducerea automatizării în chimia analitică este rezultatul colaborării interdisciplinare dintre mai multe domenii ale științei și tehnicii: fizica, chimia – fizică, automatica, informatica și în cele din urmă telecomunicațiile.

Teleanaliza este termenul care desemnează analiza automată a unui sistem de probe de analizat aflat la distanță de analist și transmiterea informației analitice obținute la un centru de comandă.

Această tehnică devine din ce în ce mai mult aplicată în special în domeniul controlului poluanților atmosferici, teleanaliza însemnând instalarea unor sisteme analitice automate de sesizare și măsură în diferite puncte de control, de unde se urmărește obținerea de informații analitice și transmiterea la

distanță a acestor informații, la un centru de prelucrare, stocare de date și decizie.

Teleanaliza ca proces automat de obținere și transmitere de informații chimico – analitice presupune realizarea următoarelor patru procese de automatizare:

- automatizarea prelevării și preparării probei;
- automatizarea obținerii semnalelor analitice;
- automatizarea prelucrării semnalelor analitice;
- automatizarea transmiterii informației chimico – analitice obținute.

Transmiterea de date la distanță se poate realiza pe trei căi:

1) Transmiterea de comenzi către aparatura de investigație aflată la distanță față de centrul de control.

2) Transmisia de informații sau comenzi către panoul de comandă al procesului tehnologic (procesul de controlat).

3) Transmisia de semnale analitice măsurate de la instrumentul analitic către unitatea centrală de calcul, unde sunt prelucrate și apoi transmise către centrul de control unde se iau deciziile și se dau comenzile (telecomenzi).

Principalele elemente componente ale unui sistem de transmitere a datelor la distanță sunt:

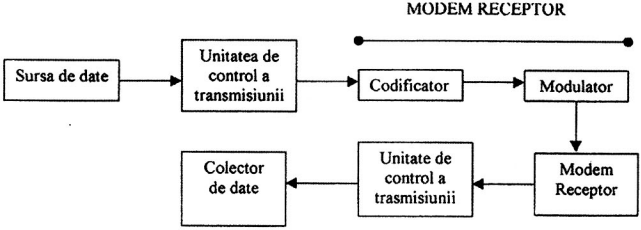


Figura 4.6. Reprezentarea schematică a elementelor funcționale ale unui sistem de transmitere a datelor la distanță

5. METODE DE SEPARARE UTILIZATE ÎN CONTROLUL ANALITIC

De cele mai multe ori, o probă care trebuie analizată este un amestec de mai multe componente, într-o matrice complexă. Pentru probele care conţin compuşi necunoscuţi, componentele trebuie separate unele de altele astfel încât fiecare component individual să fie identificat prin altă metodă analitică.

Proprietăţile de separare ale componentelor dintr-un amestec sunt constante în condiţii constante şi astfel, odată determinate, ele pot fi folosite pentru identificarea şi cuantificarea fiecărui component. Astfel de proceduri sunt tipice în tehnicile cromatografice şi electroforetice de separare.

Un amestec poate fi separat folosind diferenţele dintre proprietăţile fizice şi chimice ale componentelor individuale. Ca un exemplu, ar fi separarea prin filtrare a unui precipitat solid pentru a-l separa dintr-o soluţie. Aceste separări se bazează pe starea de agregare diferită a celor două componente, alte proprietăţi fizice care sunt utile pentru separări fiind densitatea şi dimensiunea.

Câteva dintre proprietăţile chimice utile pentru separarea compuşilor sunt solubilitatea, punctul de fierbere şi presiunea de vapori.

Cele mai importante tehnici de separare sunt: centrifugarea, cromatografia, cristalizarea, distilarea, extracţia, electroforeza şi ultrafiltrarea.

5.1. EXTRACŢIA CU SOLVENŢI

5.1.1. ASPECTE TEORETICE

În cadrul acestei tehnici se utilizează două faze nemiscibile pentru a separa un solut dintr-o fază în alta. Distribuţia unui solut între două faze este un echilibru descris de *teoria partiţiei.* Conform acestei teorii, distribuţia unui solut S, între doi solvenţi nemiscibili (cum ar fi fazele apoasă şi organică) este o condiţie de echilibru care este descrisă de următoarea ecuaţie:

$$S_{aq} \rightleftharpoons S_{org} \qquad (5.1)$$

Constanta de echilibru pentru aceste condiţii de echilibru este :

$$K_D = [S_{org}]/[S_{aq}] \qquad (5.2)$$

Unde $[S_{org}]$ şi $[S_{aq}]$ sunt concentraţiile solutului în fazele organică şi apoasă iar constanta de echilibru , K, se numeşte coeficient de partiţie sau de distribuţie.

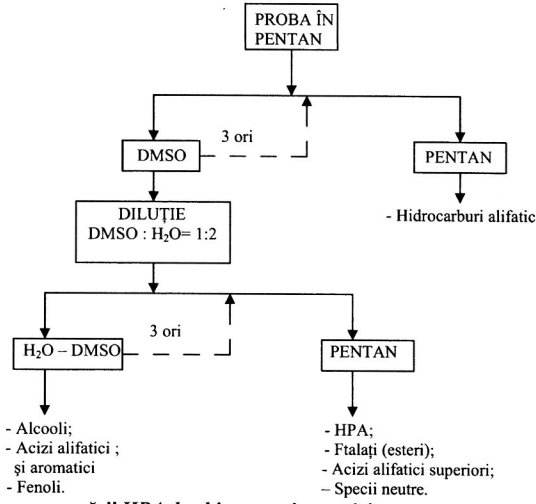
Partiţia unui solut între două faze stă la baza separărilor prin extracţie şi cromatografie.

5.1.2. APLICAȚII ÎN CONTROLUL POLUANȚILOR ATMOSFERICI

Extracția lichid-lichid este foarte utilizată în domeniul controlului poluanților atmosferici, cu scopul izolării sau concentrării speciilor de determinat. Eficiența procesului de extracție depinde de afinitatea speciilor față de solventul utilizat (redată prin coeficientul de repartiție, K_D), raportul dintre faze (v/V) și numărul de operații de extracție. Extracția cu solvenți poate fi efectuată discontinuu, când se realizează un echilibru între două faze nemiscibile, și continuu, când condițiile de echilibru nu sunt realizate. Aceste tehnici pot fi utilizate în separarea compușilor volatili, substanțe lichide sau solide, și au următoarele avantaje: posibilitatea alegerii sistemului de solvenți nemiscibili care să determine solubilitatea și selectivitatea repartiției, instrumentație relativ simplă.

Dintre procedeele de extracție utilizate la separarea sau concentrarea unor poluanți atmosferici sunt date ca exemplu următoarele cazuri:

Dimetilsulfoxidul (DMSO) are o eficiență mare de extracție față de compuși care pot da legături de hidrogen sau conține electroni π. Astfel, sistemul de solvenți pentan-DMSO este extrem de util pentru separarea hidrocarburilor aromatice (HPA), substanțe extrem de toxice. Deși DMSO însuși este toxic, această posibilitate poate fi utilizată în cadrul tehnicilor cromatografice, fiind redată schematic mai jos:



Schema separării HPA de alți compuși organici

Ionii metalelor grele: Fe, Mn, Ni, Cu, Pb, Cd, etc. formează complecşi stabili cu pirolidinditiocarbamatul de amoniu (APDC), sau dietilditiocarbamatul de dietilamoniu (DDDC) la diferite valori ale pH-ului, aceştia putând fi extraşi în diferiţi solvenţi, din care pot fi apoi determinaţi prin spectrometrie de absorbţie atomică (AAS). Scopurile extracţiei în acest caz sunt cel puţin două: în primul rând concentrarea ionilor metalici pentru încadrarea concentraţiilor lor în intervalul de determinare al metodei, iar în al doilea rând, eliminarea matricei probei iniţiale, care dacă este complexă ridică probleme atât de interferenţă, cât şi de interpretare a rezultatelor analitice. Ca solvenţi recomandaţi pentru extracţia complecşilor ionilor metalici cu APDC sunt: acetonitrilul, metilizopropilcetona, metilizoamilcetona, acetatul de izobutil, white-spirtul, xilenii. Nu pot fi utilizaţi ca solvenţi compuşii : cloroform, dietileter, clorură de metil, etc., deoarece aceşti solvenţi produc un fond pronunţat al flăcării, atunci când aceasta se utilizează ca sistem de atomizare.

Extracţia solid-lichid este utilizată atunci când poluanţii atmosferici au fost reţinuţi pe un adsorbant solid sau s-au reţinut mecanic (pulberi, din care se urmăresc anumite specii moleculare), reprezentând o etapă de prelucrare a probelor, des utilizată în separarea şi determinarea cromatografică. De exemplu, în cazul determinării hidrocarburilor policiclice aromatice din aer, mai întâi, acestea sunt reţinute trecând un volum cunoscut de aer printr-un filtru de fibră de sticlă, după care se foloseşte o procedură de extracţie în ciclohexan, într-un extractor Soxhlet, timp de 8 ore. Soluţia de ciclohexan rezultată este concentrată la un volum mic, după care urmează procedura cromatografică de separare şi determinare a componenţilor HPA din amestec.

Reţinerea mercaptanilor, recunoscuţi pentru mirosul neplăcut la concentraţii extrem de mici, pe cărbune activ, este urmată de un procedeu de extracţie în sulfură de carbon, după care se utilizează o tehnică cromatografică de separare şi determinare.

5.2. METODE CROMATOGRAFICE

5.2.1.NOŢIUNI INTRODUCTIVE

Cromatografia este o metodă de separare care se bazează pe diferenţele în comportamentul de partiţie al analiţilor între o fază mobilă şi o fază staţionară, pentru a separa componentele dintr-un amestec.

O coloană (sau un alt suport pentru cromatografia în strat subţire) reţine faza staţionară peste care este trecută proba transportată de faza mobilă.

Componentele din probă, cu o mai mare afinitate pentru faza staţionară, rămân un timp mai îndelungat în coloană şi sunt separate de componentele care au afinitate mai mare pentru faza mobilă şi care trec mai repede prin coloană.

Mecanismele prin care faza staţionară interacţionează cu solutul din faza mobilă sunt variate, dar tăria acestor interacţiuni este cea care determină viteza

relativă de deplasare a solutului prin sistem. Cele patru mecanisme de sorbție sunt următoarele:

1. *Adsorpția pe o suprafață-* separarea se bazează pe diferențele de polaritate dintre faza mobilă și faza staționară solidă.

2. *Partiția-* dacă un lichid este depus pe un suport solid inert, se obține o fază staționară lichidă. Partiția între faze este dependentă de diferențele de solubilitate pentru o fază mobilă lichidă sau de volatilitate pentru o fază mobilă gazoasă.

3. *Schimbul ionic-* materiale polimerice pot fi chimic modificate pentru a conține un număr mare de grupări funcționale ionice. Contraionii mobili, atașați la aceste grupări, se pot schimba cu ionii solutului din faza mobilă. Separarea se bazează pe afinitățile diferite dintre ioni și grupările funcționale.

4. *Excluderea pe bază de dimensiune-* molecule de dimensiuni mari, care au o structură de tip „colivie", se pot utiliza pentru a influența viteza de migrare a speciilor de solut. Moleculele mici pot difuza în aceste structuri de tip colivie, în care moleculele mari nu pot pătrunde. Astfel, speciile de dimensiuni mai mici vor fi întârziate mai mult de faza staționară. Separarea se realizează astfel pe baza dimensiunii speciilor de solut. Acesta nu este strict un proces de sorbție, dar pentru clasificarea metodelor cromatografice pot fi astfel considerate.

Este greșit să se considere că într-un sistem există numai un singur proces de sorbție. Totuși, cu câteva excepții, un anumit mod de sorbție va fi predominant, în timp ce celelalte moduri joacă roluri minore.

Pe măsură ce componentele sunt eluate de pe coloană, acestea pot fi cuantificate de către un detector și /sau colectate pentru analize ulterioare. Un instrument analitic poate fi combinat cu o metodă de separare pentru a realiza analize on-line. Exemple de astfel de tehnici tandem includ cromatografia de gaze sau de lichide cuplate cu spectrometria de masă (GC-MS și LC-MS), spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (GC-FTIR), și spectroscopia de absorbție în UV-Viz cu rețea de diode (HPLC-UV-Viz).

5.2.2 .CARACTERISTICILE CROMATOGRAMELOR

Operațional, cromatografia se utilizează în două moduri principale, în funcție de modul de dispunere a fazei staționare: fie că aceasta este introdusă într-un tub, cunoscut sub denumirea de coloană, sau depusă sub forma unui strat subțire pe un suport plan. Cromatografia pe hârtie poate fi considerată ca un caz special al celui de-al doilea mod. În cromatografia pe coloană *eluatul* este monitorizat pentru identificarea componenților pe măsură ce aceștia părăsesc coloana, cu ajutorul unui detector care generează un semnal proporțional cu cantitatea de component prezent. Se obține astfel un semnal cu o serie de picuri, care sunt caracterizate prin volumul de fază mobilă necesar pentru eluția lor, în timp ce aria picului reprezintă cantitatea de analit prezent. Forma picului se datorează proceselor de *transfer de masă* și de *difuzie*. În cromatografia în strat

subțire sau în cea pe coloană, în cazul în care analitul nu este colorat, acesta se vizualizează prin utilizarea unor reactivi de culoare și este caracterizat prin distanța pe care acesta a migrat. Efectele datorate transferului de masă și difuziei sunt de asemenea relevante pentru apariția acestor *cromatograme*. Pe măsură ce solutul se deplasează printre particulele fazei staționare, unele molecule se vor deplasa pe distanțe puțin mai mari față de alte molecule. Acest efect poate contribui la lărgirea benzii. Efectul acestor factori la eficiența unei separări se exprimă, cel mai adesea, prin *ecuația lui van Deemter*:

$$H = A + B\bar{u} + C\bar{u} \qquad (5.3)$$

unde: A - termenul care reprezintă contribuția la înălțimea talerului a difuziei structurale (variații de viteză ale fazei mobile datorate structurii neuniforme a umpluturii);

$B\bar{u}$ - termenul corespunzător difuziei moleculare;

$C\bar{u}$ - termenul corespunzător transferului de masă;

H este o măsură a eficienței coloanei, cunoscută ca *înălțimea talerului* ;

$\bar{u}$ este *viteza medie a fazei mobile.*

Astfel, valoarea lui H depinde de viteza fazei mobile.

În ***cromatografia pe coloană***, amestecul de analizat este injectat la intrarea în coloană, într-un volum foarte mic de lichid (cca. 1μL) sau sub formă de vapori și formează inițial o bandă îngustă. Ca urmare a transferului de masă între faza staționară și cea mobilă, apare o lărgire a benzii, deoarece în timp ce acele specii care se găsesc în faza mobilă se deplasează cu aceasta, cele aflate în faza staționară rămân imobile, până când sunt transferate înapoi în faza mobilă. În același timp, având loc și procesele de difuzie, cu preponderență în faza mobilă, acestea vor contribui la lărgirea benzii. Aceste concepte sunt reprezentate schematic în figura 5.1.:

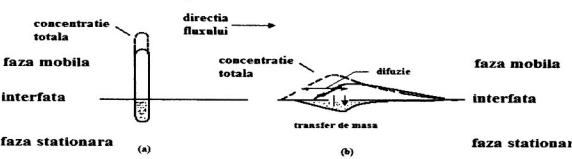


Fig.5.1. Fenomene care contribuie la lărgirea benzilor cromatografice

În cazul ideal, picurile sunt simetrice, cu formă Gaussiană, deși în practică sunt de așteptat unele deviații de la idealitate. Cu cât picul este mai îngust sau mai ascuțit, cu atât se rezolvă mai ușor picurile adiacente. Astfel, este util să avem o reprezentare numerică a ascuțimii picului, numită *eficiență*. Aceasta

măsoară capacitatea unui sistem de a rezolva picurile care sunt eluate în secvențe apropiate, la trecerea de volume similare ale fazei mobile. Acest volum, pentru un component particular, este cunoscut ca *volumul de retenție, V_R*

Eficiența poate fi calculată fie cu formula:

$$N = 16\left(\frac{V_R}{W_B}\right)^2$$

sau

$$N = 5{,}54\left(\frac{V_R}{W_{\frac{h}{2}}}\right)^2 \qquad (5.4)$$

unde: - N este numărul de talere ;

- W_B este lățimea la baza picului;
- $W_{h/2}$ este lățimea la semiînălțimea picului.

Aceste formule sunt derivate din principii teoretice care nu se prezintă aici.

În practică, deoarece coloanele cromatografice se folosesc de obicei la viteze ale fluxului constante, timpul de retenție, V_T și lățimea picului în unități de timp sunt mai ușor de măsurat și pot să substituie volumul.

Un alt termen care poate fi întâlnit este *înălțimea talerului (H)* sau HETP (Înălțimea Echivalentă a unui Taler Teoretic) care este definită ca:

$$H = L/N \qquad (5.5)$$

unde - L este lungimea coloanei.

Capacitatea unei metode cromatografice de a distinge între două picuri adiacente într-o cromatogramă se numește *rezoluție, R_S*

Rezoluția (R_S) între două picuri într-o cromatogramă este dată de relația:

$$R_S = \frac{2\,\Delta Z}{W_A + W_B} = \frac{2[(t_R)_A - (t_R)_B]}{W_A + W_B} \qquad (5.6)$$

unde:

- ΔZ este separarea dintre picurile A și B ; W_A și W_B fiind respectiv lățimile la baza picurilor A și B.

La fel ca și în cazul măsurării eficienței, considerând că viteza fluxului este constantă, se pot substitui volumele de retenție cu timpii de retenție ai componentelor, așa cum se prezintă în fig.5.2.:

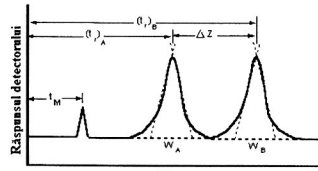


Fig.5.2. Evaluarea eficienței unei coloane cromatografice

O rezoluție acceptabilă este de ordinul R_S = 1,0 iar rezoluția la linia de bază între două picuri (așa cum se observă din fig.5.2.) necesită R_S> 1,5.

Este important de notat că, atât eficiența cât și rezoluția, depind foarte mult de temperatură

Cea mai importantă caracteristică analitică a *cromatografiei de gaze cu coloană capilară* constă în *rezoluția* sa înaltă.

Coloanele capilare prezintă:

1) mai multe talere teoretice (o măsură a puterii de rezoluție și a eficienței coloanei) / metru, comparativ cu coloanele cu umplutură;

2) deoarece prezintă o rezistență mai scăzută la curgere, pot fi mai lungi decât coloanele cu umplutură. Aceasta înseamnă că, în medie, o coloană capilară (30m lungime) are aproximativ 100000 de talere teoretice, în timp ce o coloană cu umplutură (3 m lungime) are în medie numai 2500 de talere.

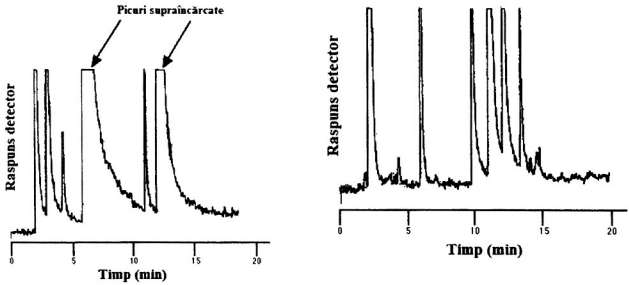
Totuși, fața de această putere de separare ridicată apar și unele limitări:

1) Coloanele capilare, deoarece au diametre scăzute (0,05 până la 0,53 mm) față de coloanele cu umplutură (2-4 mm), necesită injectoare relativ specializate, un flux auxiliar și regulatoare de presiune;

2) coloanele capilare necesită o mică cantitate de probă, comparativ cu coloanele cu umplutură. În timp ce cantitatea medie din fiecare component dintr-un amestec ce urmează să fie separat pe o coloană cu umplutură este de ordinul microgramelor per injectare, în coloanele capilare se pot manipula

50 ng dintr-un component sau chiar mai puțin.

Aceste cerințe inițiale legate de cantitățile de probă impun, ca atunci când probele conțin componenți care sunt prea concentrați pentru o analiză cromatografică pe o coloană capilară, proba să fie diluată înainte de a fi analizată. În caz contrar , coloana va fi *supraîncărcată* de acei componenți în concentrații ridicate. Un astfel de exemplu apare în figura 5.3:



(a) *(b)*

Fig.5.3. Cromatogramă supraîncărcată

Figura 5.3.(b). prezintă o cromatogramă cu o rezoluție mai bună decât cea precedentă, cu doar câteva picuri supraîncărcate. Cel de-al doilea pic de eluție (aprox.6 minute) nu este supraîncărcat, în timp ce grupul între 10 și 14 minute este încă supraîncărcat.

5.2.3. CLASIFICAREA METODELOR CROMATOGRAFICE

Cromatografia de gaze (CG)

Această metodă se aplică compușilor organici volatili. Faza mobilă este un gaz iar faza staționară este de obicei un lichid pe un suport solid sau un adsorbant solid.

Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC)

Este o variantă a cromatografiei de lichide care utilizează pompe de înaltă presiune pentru a crește eficiența separării.

Cromatografia de lichide (LC)

Această metodă se utilizează pentru separarea analiților dintr-o soluție, printre aceștia incluzându-se ionii metalici și unii compuși organici. Faza mobilă este un solvent iar faza staționară este un lichid pe un suport solid , un solid sau o rășină schimbătoare de ioni.

Cromatografia de excluziune sterică(SEC)

Este cunoscută și sub numele de cromatografia de permeație pe gel (GPC), faza mobilă este un solvent iar faza staționară este o coloană din particule poroase.

Cromatografia în strat subțire (TLC)

Este o metodă simplă și rapidă de monitorizarea a gradului de avansare al unei reacții sau de verificare a purității compușilor organici. Faza mobilă este un solvent iar faza staționară este un solid adsorbant pe un suport plan.

5.2.4.CROMATOGRAFIA DE GAZE (GC)

5.2.4.1. Noțiuni introductive

Cromatografia de gaze este o tehnică cromatografică care poate fi utilizată pentru a separa compușii organici care sunt volatili. Un gaz-cromatograf constă dintr-o sursă de fază mobilă, un sistem de injectare a probei, o coloană de separare care conține faza staționară, un detector și un sistem de înregistrare a datelor. Compușii organici sunt separați datorită diferențelor în comportamentul lor de partiție între faza mobilă gazoasă și faza staționară din coloană.

5.2.4.2.Aparatură

Schema generală și un aparat de tip gaz-cromatograf sunt prezentate în figura 5.4:

Fig.5.4. Schema de principiu și construcția unui cromatograf de gaze

Faza mobilă este în general un gaz inert, cum ar fi heliul, argonul sau azotul.

Sistemul de injectare constă într-un septum de cauciuc prin care se introduce un ac de seringă pentru a injecta proba. Sistemul de injectare este menținut la o temperatură mai ridicată decât temperatura de fierbere a celui mai puțin volatil component al amestecului de analizat. Deoarece partiția componenților probei este dependentă de temperatură, coloana de separare se află de obicei într-un cuptor termostatat. Pentru a realiza separarea componentelor cu gamă largă de puncte de fierbere, la început, temperatura cuptorului este mai scăzută, urmând ca aceasta să crească pe măsură ce se eluează componenții cu puncte de fierbere mai ridicate. Majoritatea coloanelor conțin o fază staționară lichidă pe un suport solid. Separarea gazelor cu mase moleculare mici se realizează folosind adsorbanți solizi.

Injectoare folosite în cromatografia de gaze

Injectoare pentru coloanele cu umplutură

Secvența normală a evenimentelor la injectarea într-un gaz- cromatograf este descrisă în continuare. Vom lua în considerare în această explicație, faptul că unii analiți sunt dizolvați într-un solvent(lichid): o mică cantitate de lichid (microlitrii) este injectată printr-un septum de cauciuc (folosind o microseringă specială)în injectorul CG încălzit (de obicei la 200^0C), căptușit cu un tub de sticlă inertă (liner). Injectorul se menține încălzit cu ajutorul unui bloc de încălzire metalic, de dimensiuni relativ mari, termostatat. Proba este imediat vaporizată și un gaz purtător inert, sub presiune, care circulă continuu prin injector și prin coloana cromatografică, împinge proba gazoasă, solventul, analitul și alte componente în coloană. În injectoarele coloanelor cu umplutură, *întreaga* probă vaporizată este introdusă în coloană. În acest mod funcționează toate injectoarele pentru coloanele cu umplutură. O mică modificare a acestuia constă într-un flux auxiliar de gaz purtător care baleiază partea interioară a septumului injectorului, astfel încât gazele fierbinți din proba vaporizată să nu poată interacționa cu septumul. Astfel se îmbunătățește forma picurilor și reproductibilitatea. Această ultimă caracteristică se numește purjarea septumului. Figura 5.5. prezintă un injector pentru coloanele cu umplutură, denumit uneori injector direct sau flash. Coloana GC cu umplutură este conectată la capătul inferior al injectorului printr-un ajustaj metalic.

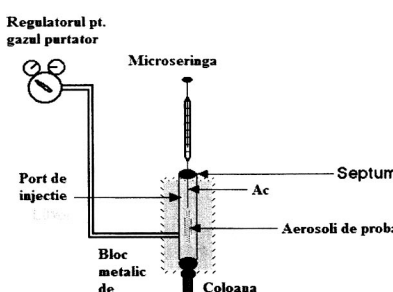


Fig.5.5. Injector direct pentru coloanele cu umplutură

Trebuie reamintit că dimensiunea coloanei capilare limitează cantitatea de analit care poate fi injectata, în caz contrar producându-se supraîncărcarea picurilor cromatografice. Pentru ca acest tip de injector pentru coloanele cu umplutură să fie folosit pentru o coloană capilară, este necesar ca probele cu concentrații ridicate de analiți să fie diluate.
Alternativa pentru a introduce o cantitate mai mică de analiți în coloană, fără a dilua probele concentrate, este folosirea unui injector GC pentru coloane capilare de tipul „split/splitless".

Injectoare pentru coloanele capilare de tip „split/splitless"

Pentru acest tip de injectoare, cerințele sunt aceleași ca și pentru injectoarele pentru coloanele cu umplutură: intrarea pentru gazul purtător se face printr-un septum, fiind necesare de asemenea, o purjă pentru septum, inserție pentru injector, bloc de încălzire și conexiune pentru coloană. Elementul de bază al acestui tip de injector este un alt set de linii de gaz în afara injectorului - un alt traseu pe care proba vaporizată poate să îl urmeze. Acesta este numit *linia de split*. Fabricarea acestor sisteme presupune proiectarea acestora astfel încât fluxul de gaz purtător în coloană să fie constant- pentru a menține cerințele cromatografice ale coloanei și pentru a se obține timpi de retenție reproductibili pentru analiți. În același timp, cantitatea de gaz care părăsește ventilul de split controlează cantitatea de probă care intră în coloană. Dacă ventilul de split este închis, prin intermediul unei valve de split controlată de un computer, atunci toată proba care intră în injector este introdusă în coloană. Dacă ventilul de split este deschis, atunci cea mai mare parte a probei vaporizate este direcționată spre exterior prin intermediul ventilului de split și numai o mică porțiune din probă este introdusă în coloană. În figura 5.6. este

prezentat un injector split/splitless cu ventilul de split deschis, astfel încât numai o mică porțiune din proba injectată intră în coloană.

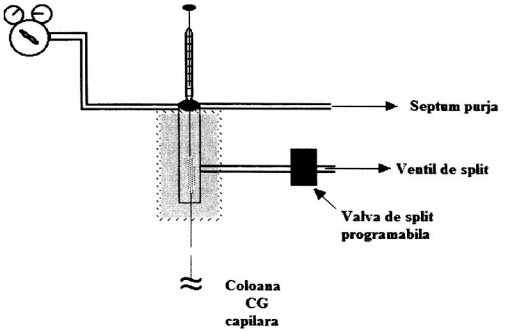


Fig.5.6.Injector pentru coloane capilare de tip split/splitless

Un aspect important al acestei tehnici este acela că volumul de gaz care părăsește ventilul de split poate fi variat, în timp ce fluxul în coloană se menține constant. Aceasta înseamnă că acea cantitate care este „splitată" (numită raport de splitare) poate fi variată. *Raportul de splitare* cel mai uzual este de 50 la 1 (pentru fiecare 50 unități de probă gazoasă care sunt evacuate, 1 unitate intră în coloană).

Analistul are un control riguros al raportului de splitare, astfel încât rezultatele din cromatografie pot fi cuantificate. Un pic cromatografic care corespunde, de exemplu, la 2,5 ng de compus X, în realitate reprezintă 2,5x50 = 125 ng de analit X în proba inițială. Putem nota, de asemenea, că această cantitate(125 ng) ar fi putut supraîncărca coloana, dacă întreaga cantitate ar fi pătruns în coloana capilară.

Dispozitive auxiliare de introducere a probelor

Pe lângă tipurile de injectoare descrise anterior există dispozitive care permit introducerea probelor în coloana cromatografică atunci când injectarea cu ajutorul seringii este inadecvată (de exemplu în cazul probelor solide).În funcție de dispozitivul de introducere a probei și de coloana CG utilizată,

dispozitivele de introducere a probelor pot fi conectate direct la coloană sau la o intrare existentă. Cele mai importante astfel de dispozitive sunt:

- *Ventile de introducere a probelor gazoase şi lichide-* utilizarea acestora asigură o introducere reproductibilă a volumelor de gaz şi de lichid şi se pretează cu uşurinţă la automatizare.

- *Dispozitive de introducere a probelor „headspace"-* Sunt utilizate pentru determinarea compuşilor volatili din lichide, solide sau din matricii complexe. Aceste dispozitive injectează o cantitate de gaz care este în echilibru cu o probă dintr-un recipient etanş şi termostatat. Metoda se utilizează pentru analiza solvenţilor reziduali, aromelor şi a poluanţilor volatili din sol şi apă.

- *Dispozitive de introducere a probelor prin desorbţie termică-* sunt utilizate în analiza probelor de mediu şi sunt complementare analizei headspace şi pirolizei analitice. Compuşii volatili din proba solidă sau care au fost adsorbiţi pe un solid adsorbant sunt eliberaţi termic într-un flux de gaz purtător şi introduşi în coloană. Această tehnică se utilizează pentru supravegherea scăpărilor de gaze la anumite locuri de muncă şi pentru analize de aer din mediul înconjurător.

- *Dispozitive de introducere a probelor prin purjare şi captare (purge&trap)-* tehnica purge&trap este o combinaţie de headspace dinamic şi desorbţia termică. Componentele volatile sunt continuu scoase dintr-o probă de apă (headspace dinamic), captate pe un adsorbant şi apoi rapid desorbite pentru introducerea în GC (desorbţie termică). Această metodă este utilizată în principal pentru analiza poluanţilor din apă şi pentru analiza compuşilor volatili din băuturi.

- *Dispozitive de introducere a probelor prin piroliză-* aceste dispozitive sunt utilizate pentru a descompune termic probele nevolatile în fragmente volatile care pot fi apoi analizate prin GC. În mod normal se utilează temperaturi în domeniul 500-1000^{0}C pentru analizele de polimeri, fibre, microorganisme şi probe geologice.

Coloane folosite în cromatografia de gaze

Coloanele pentru cromatografia de gaze sunt de două tipuri: cu umplutură şi capilare. *Coloanele cu umplutură* de obicei sunt din sticlă sau din oţel inoxidabil (1-5 m lungime totală şi 5 mm diametru interior) care sunt umplute cu fază staţionară sau o umplutură pe care este depusă faza staţionară. În figura 5.7. este prezentată o coloană cu umplutură:

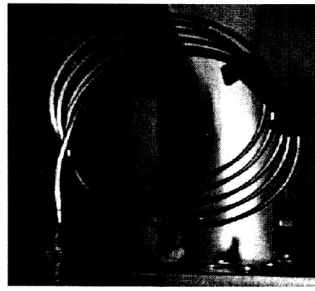


Fig.5.7. Coloană cu umplutură

Coloanele capilare sunt constituite dintr-o capilară de silice topită (sticlă silicică purificată)- de obicei cu o lungime de 10-100m şi diametru interior de 250μm - care are faza staţionară depusă pe suprafaţa interioară. Coloanele capilare prezintă o eficienţă a separării mult superioară coloanelor cu umplutură dar se pot supraîncărca mult mai uşor cu o cantitate prea mare de probă. Faza staţionară este reţinută de suprafaţa internă a coloanei şi prezintă un profil relativ neted al fazei mobile. Astfel, turbulenţele şi difuzia structurală sunt reduse substanţial. O denumire alternativă a acestor coloane este „wall coated open tubular (WCOT)".

Pentru analiţii cu puncte de fierbere scăzute sunt preferate coloanele de tip: „porous layer open tubular (PLOT)", pentru care separarea se bazează pe caracteristicile de adsorbţie ale suprafeţei.

În cazul în care o mai mare încărcare a coloanei este esenţială se pot folosi coloane microumplute, cu un diametru intern între 0,5-0,6 mm.

În figura 5.8.este prezentată o coloană capilară.

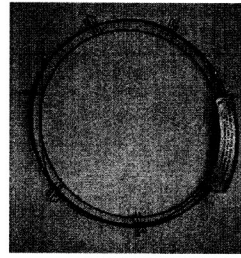


Fig.5.8. Coloană capilară

Faze staționare

Cele mai obișnuite faze staționare utilizate în coloanele gaz-cromatografelor sunt polisiloxanii, care conțin diferiți substituenți, pentru a schimba polaritatea fazei. Cea mai nepolară fază este polidimetilsiloxanul, care se poate transforma într-o fază mai polară prin creșterea procentajului de grupări fenil de pe polimer. Pentru analiți foarte polari, în general se folosește ca și fază staționară polietilenglicolul (denumire comercială - *Carbowax*). După depunerea polimerului pe peretele coloanei sau a umpluturii, adesea acesta este reticulat pentru a crește stabilitatea termică a fazei staționare și pentru a preveni golirea progresivă a coloanei.

Speciile gazoase, de dimensiuni mici, pot fi separate prin cromatografie gaz-solid. Cromatografia gaz-solid folosește coloane cu umplutură ce conțin materiale anorganice cu arii ale suprafețelor mari sau polimeri. Speciile gazoase sunt separate pe baza dimensiunilor, retenția datorându-se adsorbției pe suprafața materialului de umplutură.

Detectorii folosiți în cromatografia de gaze

După ce componentele unui amestec sunt separate prin gaz-cromatografie, acestea trebuie detectate la ieșirea din coloana cromatografică. Cei mai utilizați detectori pentru gaz cromatografele comerciale sunt cel de conductibilitate termică(TCD) și cel cu ionizare în flacără (FID). Cerințele pentru un astfel de detector depind de aplicația urmărită. De exemplu, o analiză poate necesita un detector care este selectiv pentru moleculele care conțin clor, o altă analiză necesitând un detector care este nedestructiv, astfel încât analitul să poată fi folosit și pentru alte analize spectroscopice.

Detectori specifici pentru cromatografia de gaze

Detectorul de emisie atomică(AED)

Pe măsură ce cromatografia de gaze cu coloană capilară devine principala tehnică de separare, care permite cea mai bună rezoluție pentru compușii volatili, termic stabili, cresc și cerințele pentru detecția sensibilă și selectivă a acestor compuși. Pe măsură ce amestecuri din ce în ce mai complexe pot fi separate, cromatogramele, în mod implicit, sunt și ele din ce în ce mai complexe. A devenit o necesitate cerința de a diferenția componentele unei probe folosind detectori specifici cromatografiei de gaze. În plus, fiecare detector are propriile sale caracteristici (selectivitate, sensibilitate, domeniu linear, stabilitate, cost, etc.) care ajută la luarea deciziei referitoare la ce tip de detector să fie folosit.

Una dintre cele mai recente tehnici care s-au adăugat arsenalului gaz cromatografelor este detectorul de emisie atomică (AED). Acest detector, deși foarte scump comparativ cu alte detectoare disponibile comercial, este o

alternativă extrem de puternică. De exemplu, în loc să măsoare ionii din faza gazoasă (care conţin carbon) produşi într-o flacără, aşa cum este cazul detectorului de ionizare în flacără, sau modificarea curentului de fond datorită elementelor electronegative, cum este cazul detectorului cu captură de electroni, AED are o aplicabilitate mult mai extinsă deoarece se bazează pe detecţia *emisiilor atomice*. Puterea acestui detector se datorează abilităţii acestuia de a determina simultan emisiile atomice a mai multor elemente din analiţii care sunt eluaţi dintr-o coloană capilară. Pe măsură ce eluanţii părăsesc coloana capilară, ei intră într-o cavitate cu plasmă alimentată cu o sursă de microunde, unde compuşii sunt transformaţi în atomi, aceştia fiind excitaţi de energia plasmei. Lumina care este emisă de particulele excitate este separată în liniile individuale de o *reţea de fotodiode*. Computerul cuplat la acest detector sortează apoi liniile emisiilor individuale şi poate trasa cromatogramele constituite din picurile care corespund, fiecare, numai unui singur element, specific, din eluant.

Componentele unui AED includ: 1) o interfaţă între ieşirea din coloana capilară şi camera cu plasmă indusă de microunde, 2) camera cu microunde, 3) un sistem de răcire pentru cameră, 4) o reţea de difracţie şi optica asociată pentru focalizarea liniilor atomice spectrale dispersate, şi 5) o reţea de fotodiode cu poziţie ajustabilă, cu interfaţă la calculator. Răcirea cavităţii cu microunde este necesară deoarece o bună parte din energia focalizată în cavitate este convertită în căldură.

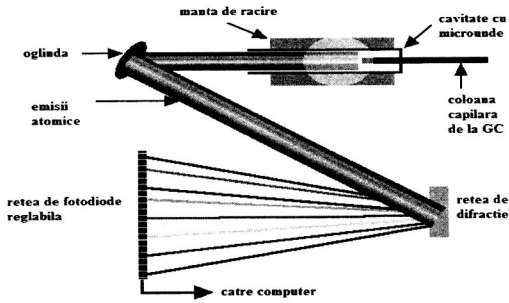


Fig. 5.9. Schema unui detector cu emisie atomică

Detectorul cu captură de electroni (ECD)

Acest detector foloseşte o sursă radioactivă care emite radiaţii β(electroni) pentru a ioniza unele componente din gazul purtător şi pentru a produce un curent între o pereche de electrozi. Când moleculele organice care conţin grupări funcţionale electronegative ,cum ar fi grupările halogenură, cele care conţin fosfor sau grupările nitro trec prin detector, acestea captează o parte dintre electroni şi reduc curentul măsurat între electrozi. Acest detector este la fel de sensibil ca şi detectorul FID dar are un domeniu dinamic limitat şi îşi găseşte cea mai mare aplicabilitate în analiza compuşilor halogenaţi.

Schema unui astfel de detector este prezentată în figura 5.10.:

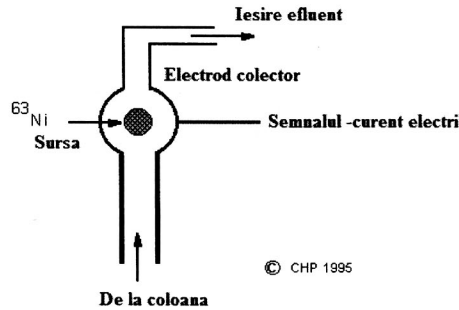


Fig. 5.10. Detectorul cu captură de electroni

Detectorul cu ionizare în flacără(FID)

Un detector FID constă dintr-o flacără hidrogen-aer şi o placă colectoare. Efluentul de la coloana gaz-cromatografului trece prin flacără, aceasta asigurând combustia moleculelor organice şi transformarea lor în ioni. Ionii sunt colectaţi pe un electrod, producându-se un semnal electric. Detectorul FID este extrem de sensibil, cu un domeniu dinamic larg. Singurul său dezavantaj este acela că distruge proba.

Schema detectorului FID este prezentată în fig. 5.11.:

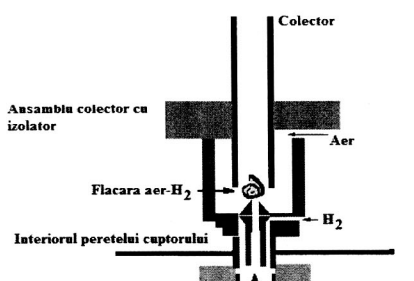


Fig. 5.11. Detectorul cu ionizare în flacără

Detectorul flamfotometric(FPD)

Este tot un detector cu ionizare în flacără care are un fotomultiplicator şi un filtru optic. Filtrul are rolul de a selecta numai anumite lungimi de undă (pentru compuşii cu sulf: 393 nm; pentru compuşii cu fosfor: 526 nm). Se utilizează pentru determinarea compuşilor cu sulf şi fosfor, în urme (de exemplu, determinarea compuşilor cu sulf din produsele petroliere.

Detectorul de azot şi fosfor (NPD)

Acest detector are un design similar cu cel al detectorului cu ionizare în flacără (FID). Diferenţa majoră este aceea că flacăra hidrogen /aer din sistemul FID este înlocuită cu o pastilă de silicat de rubidiu încălzită. Efluenţii din coloana gaz-cromatografului trec prin pastila fierbinte. Sarea de rubidiu încălzită emite ioni atunci când vine în contact cu compuşi care conţin azot sau fosfor. Ionii sunt colectaţi pe un colector aflat deasupra pastilei încălzite, producând un curent , similar ca şi în cazul FID-ului.

Detectorul cu fotoionizare (PID)

Motivul pentru care se utilizează mai multe tipuri de detectoare în cromatografia de gaze este acela de a realiza o detecţie selectivă şi/sau cu sensibilitate ridicată a compuşilor specifici, întâlniţi în diversele analize cromatografice. Determinarea selectivă a hidrocarburilor aromatice sau a speciilor organo-heteroatomice se realizează cu detectorul cu fotoionizare (PID). Acesta utilizează lumina ultravioletă ca o modalitate de ionizare a unui analit existent într-o coloană cromatografică. Ionii produşi prin acest proces

sunt colectați de către electrozi, curentul generat fiind proporțional cu concentrația analitului.

Detectorul de conductivitate termică (TCD)

Acest detector constă într-un fir încălzit electric sau un termistor. Temperatura elementului sensibil depinde de conductivitatea termică a gazului care circulă în jurul acestuia. Modificările conductivității termice , cum ar fi în cazul în care molecule organice înlocuiesc o parte din gazul purtător, produc o creștere a temperaturii, aceasta fiind percepută ca o modificare a rezistenței. TCD-ul nu este la fel de sensibil ca alte detectoare, dar este nedestructiv.

În cromatografele de gaze se utilizează două perechi de TCD-uri. O pereche este plasată în efluentul din coloană pentru a detecta componenții separați pe măsură ce aceștia părăsesc coloana, cealaltă pereche fiind plasată înaintea injectorului sau într-o coloană de referință separată. Rezistențele celor două seturi de perechi sunt configurate într-un circuit în punte. Acest circuit permite amplificarea modificărilor de rezistență datorate analiților care trec peste termoconductorii din probă și nu amplifică modificările de rezistență pe care ambele seturi de detectori le produc datorită fluctuațiilor de flux, etc.

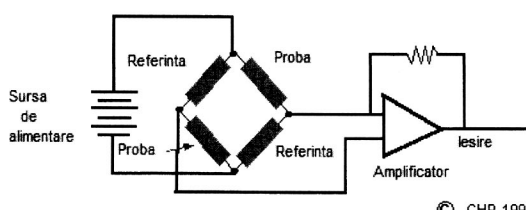


Fig. 5.12. Schema unui circuit în punte pentru detecția TCD

Spectrometrul de masă(MS)

Spectrometrele de masă utilizează raporturile masă/sarcină (m/e) diferite ale atomilor sau moleculelor ionizate pentru a le separa între ele. Spectrometria de masă este utilă atât pentru a cuantifica atomii sau moleculele cât și pentru a determina compoziția chimică și structura moleculelor. Moleculele prezintă modalități de fragmentare distinctive care furnizează informații necesare pentru a identifica componentele structurale.

Operațiile generale într-un spectrometru de masă sunt:

1.obținerea ionilor în fază gazoasă

2.separarea ionilor în spațiu sau în timp pe baza raportului masă/sarcină

3.măsurarea cantității de ioni pentru fiecare raport masă/sarcină.

Puterea de separare a ionilor într-un spectrometru de masă se apreciază pe baza rezoluției, care se definește ca:

$$R = m/\Delta m \qquad (5.7)$$

unde m este masa ionică iar Δm este diferența de masă între două picuri distincte dintr-un spectru de masă.

De exemplu, un spectrometru de masă cu o rezoluție de 1000 poate rezolva un ion cu un raport m/e de 100,0 față de un ion cu un raport m/e de 100,1.

În general, un spectrometru de masă constă într-o sursă de ioni, un analizor selectiv pentru mase și un detector de ioni. Deoarece în spectrometrele de masă se formează și se manipulează ioni în fază gazoasă, acestea operează într-un sistem de vacuum avansat. Analizoarele magnetice, cu quadrupol sau cele ale timpului de zbor presupun, de asemenea, sisteme de extragere și de accelerare, pentru transferul ionilor din regiunea sursei în analizorul de masă.

Dintre spectrometrele de masă, cele cu quadrupol au cele mai largi utilizări în cuplarea cu o tehnică cromatografică de gaze, datorită, în special, posibilității de miniaturizare a lor

Un filtru de masă cu quadrupol constă în patru bare metalice paralele amplasate ca în figura 5.13.. Două bare paralele au aplicat un potențial de (U + Vcos(wt)) iar celelalte două bare un potențial de -(U + Vcos(wt)), unde U este o tensiune de curent continuu iar Vcos(wt) o tensiune de curent alternativ. Tensiunile aplicate afectează traiectoria ionilor care se deplasează pe traiectoria de zbor centrată între cele patru bare. Pentru anumite tensiuni de curent continuu și curent alternativ aplicate, numai ionii cu un anumit raport masă /sarcină vor trece prin filtrul quadrupol, ceilalți ioni fiind deviați de la această traiectorie.

Un spectru de masă se obține prin monitorizarea ionilor care trec prin filtrul quadrupol, pe măsură ce potențialele aplicate se modifică. Există două metode: se variază w menținându-se constante U și V sau variind U și V pentru o viteză, w, constantă.

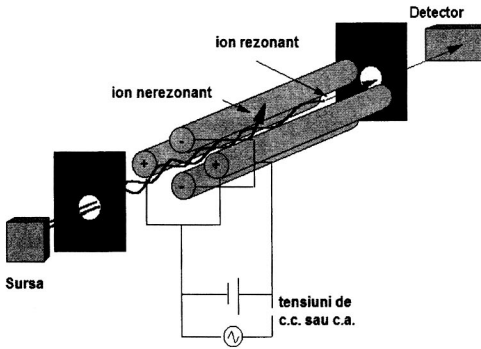


Fig. 5.13. Schema unui filtru quadrupol

Cuplajul între GC şi SM se realizează prin intermediul unei interfeţe care are rolul de a prelua o parte din cantitatea de fază mobilă în care se află componenţii separaţi, care vor intra în sistemul de ionizare al spectrometrului, deoarece spectrometrele de masă lucrează la un vid înaintat (10^{-5} -10^{-6} torri). În cazul cromatografiei de gaze pe coloane capilare, utilizarea interfeţei, de cele mai multe ori, nu este necesară, datorită volumului mic de fază mobilă.

5.2.5.CROMATOGRAFIA DE LICHIDE (LC)

5.2.5.1. Noţiuni introductive

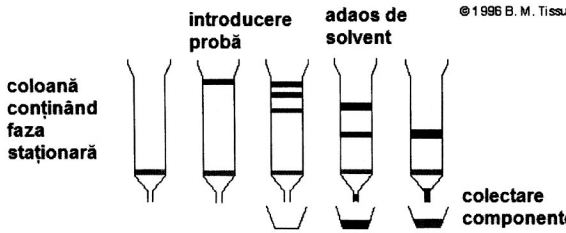
Cromatografia de lichide (LC) este o tehnică analitică care se foloseşte pentru separarea ionilor sau moleculelor care sunt dizolvate într-un solvent. Dacă soluţia probei este în contact cu o a doua fază solidă sau lichidă, diferiţii soluţi vor interacţiona cu cealaltă fază, în mod diferit, datorită diferenţelor în adsorbţie, schimb ionic, partiţie sau dimensiuni. Aceste diferenţe permit separarea componentelor din amestec, unele de altele, prin utilizarea acestor diferenţe care determină timpul de tranziţie a unui solut printr-o coloană.

Cromatografia de lichide simplă constă într-o coloană prevăzută la unul din capete cu o frită care reţine faza staţionară în echilibru cu un solvent. Fazele staţionare tipice (şi interacţiile lor cu soluţii) sunt :
- solide (adsorbţie);
- grupări ionice pe o răşină (schimb-ionic);

- lichide pe un suport inert solid (partiție);
- particule inerte poroase (excludere pe bază de dimensiuni).

Amestecul care urmează să fie separat este introdus la partea superioară a coloanei și apoi se adaugă mai mult solvent. Diferitele componente din amestecul conținut în probă trece prin coloană la viteze diferite datorită diferențelor în partiția lor între faza mobilă și faza staționară. Compușii sunt separați prin colectarea de alicote din efluentul coloanei în funcție de timp.

O separare cromatografică de lichide simplă se reprezintă schematic:



În mod convențional, LC este utilizată la scală preparativă, pentru a purifica și izola unele componente dintr-un amestec. Se utilizează de asemenea în separările la nivel de urme când se utilizează coloane mici, de unică folosință. Separările analitice care au ca scop detectarea și cuantificarea anumitor componente folosesc instrumente mult mai sofisticate pentru cromatografia de lichide de înaltă performanță.

Instrumentele HPLC sunt prevăzute cu o pompă pentru a forța faza mobilă să treacă prin coloană și oferă o mai bună rezoluție și timpi de analiză mai scurți.

5.2.5.2. Cromatografia de Lichide de Înaltă Performanță (HPLC)

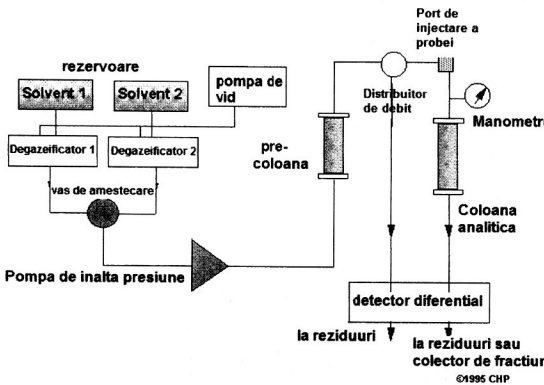
Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC) este o formă a *cromatografiei de lichide* utilizată pentru a separa compușii care sunt dizolvați în soluție. Din punct de vedere instrumental, un cromatograf HPLC se compune dintr-un rezervor de fază mobilă, o pompă, un injector, o coloană de separare și un detector. Compușii sunt separați prin injectarea în coloană a unei mici cantități din proba care conține amestecul de analizat. Diferitele componente din amestec parcurg coloana cu viteze diferite, datorită diferențelor în comportamentul de partiție al cestora, între faza mobilă lichidă și faza staționară.

Solvenţii utilizaţi trebuie să fie în prealabil degazaţi pentru a se elimina formarea bulelor.

Pompa asigură o presiune ridicată constantă, fără pulsaţii şi poate fi programată să varieze compoziţia solventului în timpul procesului de separare. Proba lichidă este introdusă într-o buclă pentru probă din injector cu ajutorul unei seringi. Atunci când bucla se umple, injectorul poate injecta proba în flux , prin plasarea buclei pentru probă pe direcţia tubului cu fază mobilă.

Prezenţa analitului în efluentul din coloană este înregistrată prin detectarea schimbărilor indicelui de refracţie, a absorbţiei în UV-Viz la o anumită lungime de undă, a fluorescenţei după excitarea cu o lungime de undă potrivită sau a răspunsului electrochimic. Spectrometrele de masă se pot interfaţa, de asemenea, cu cromatografe de lichide, pentru a furniza informaţii structurale şi pentru a ajuta în identificarea analiţilor separaţi.

Schema generală şi un instrument HPLC sunt prezentate în figura 5.14.:



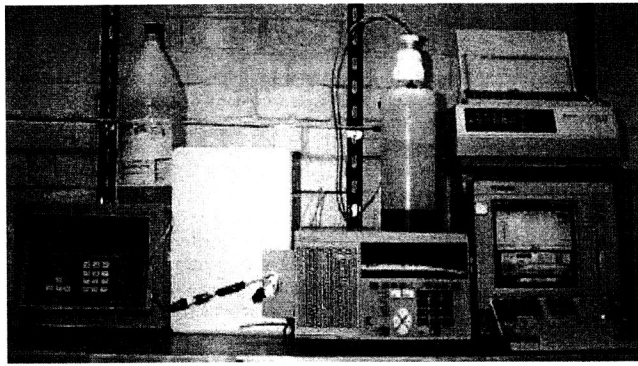


Fig. 5.14. Schema de principiu şi construcţia unui HPLC

Coloane folosite în cromatografia de lichide

În mod convenţional, în cromatografia de lichide se folosesc coloane de plastic sau de sticlă cu o lungime care poate varia de la câţiva centimetrii la câţiva metrii. De obicei, coloanele au lungimi cuprinse între 10-100 cm, cele mai lungi dintre acestea fiind folosite în scop preparativ. Coloanele pentru HPLC sunt tuburi din oţel inoxidabil, de obicei cu o lungime de 10-30 cm şi un diametru interior de 3-5 mm (fig. 5.15.).

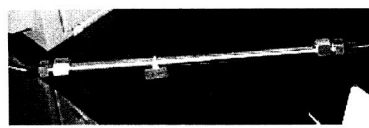


Fig.5.15. Coloană HPLC

Faze staţionare

Cromatografia de partiţie

În cromatografia de partiţie, faza staţionară este legată pe suprafaţa unor particule inerte, cu un diametru de 3-10 mm. Analiţii se separă pe măsură ce traversează coloana datorită diferenţelor de partiţie între faza mobilă şi faza staţionară.

Cromatografia de partiție cu fază inversă utilizează o fază staționară relativ nepolară și o fază mobilă polară, cum ar fi metanolul, acetonitrilul, apa sau amestecuri ale acestor solvenți. Cele mai utilizate faze legate sunt cele cu lanțuri n-ocadecil(C_{18}) și n-decil (C_8) și cele cu grupări fenil. Cromatografia cu fază inversă este cea mai utilizată dintre tehnicile de cromatografie de lichide, în primul rând datorită unei mari varietăți de analiți care se pot dizolva în faza mobilă.

Cromatografia de partiție cu fază normală folosește o fază staționară polară și un solvent organic nepolar, cum ar fi n-hexanul, clorura de metil sau cloroformul, ca și fază mobilă. Faza staționară este constituită din siloxani legați, funcționalizați cu o grupare funcțională polară. Cele mai utilizate grupări funcționale, în ordinea creșterii polarității, sunt:

ciano:	$-C_2H_4CN$
diol:	$-C_3H_6OCH_2CHOHCH_2OH$
amino:	$-C_3H_6NH_2$
dimetilamino:	$-C_3H_6N(CH_3)_2$

Cromatografia de adsorbție

Fazele staționare în cromatografia de adsorbție sunt particule de silice sau de alumină. Analiții sunt separați pe baza gradului diferit de adsorbție pe suprafețele solide. Principalul avantaj al cromatografiei de adsorbție constă în separarea izomerilor care pot avea caracteristici de sorbție fizică diferite, datorate efectelor sterice din molecule.

Faze staționare chirale

Separarea amestecurilor de enantiomeri este foarte dificilă deoarece izomerii optici sunt identici din punct de vedere chimic. Analiții chirali se pot separa prin utilizarea unei faze staționare chirale. Unul dintre izomerii optici ai unei molecule chirale este de obicei legat pe un polimer care apoi se depune pe umplutura de silice. Analiții chirali vor interacționa diferit cu izomerul fixat pe faza staționară și astfel se produce separarea.

Cromatografia ionică

Se folosesc ca și faze staționare rășini schimbătoare de ioni anionice sau cationice.

5.2.5.3.Cromatografia ionică

Cromatografia ionică este o variantă a cromatografiei de lichide care utilizează rășini schimbătoare de ioni pentru a separa ionii atomici sau moleculari pe baza interacțiilor cu rășina.

Cea mai mare utilitate a acestui tip de cromatografie este pentru analiza anionilor, pentru care nu există alte metode analitice rapide. Este de asemenea mult utilizată pentru analiza de cationi sau de specii biochimice, cum ar fi aminoacizii şi proteinele. Majoritatea separărilor prin schimb ionic se realizează folosind instrumentaţia tipică pentru HPLC (pompe şi coloane de metal).

Răşini schimbătoare de ioni

Umpluturile coloanelor pentru cromatografia ionică constau în răşini schimbătoare de ioni legate de particule polimerice inerte. Pentru separările de cationi răşina schimbătoare de ioni conţine de obicei un acid sulfonic sau carboxilic, iar pentru separările de anioni răşina conţine grupări amoniu cuaternale. Pentru o răşină schimbătoare de cationi cu grupări acide sulfonice reacţia este:

$$-SO_3^-H^+ + M^{x+}(aq) \rightleftharpoons -SO_3^-M^{x+}(s) + H^+(aq)$$

unde M^{x+} este un cation cu sarcina x, (s) indică faza solidă sau staţionară şi (aq) indică faza apoasă sau mobilă. Constanta de echilibru pentru această reacţie este:

$$K_{eq} = \frac{\left[-SO_3^-M^{x+}\right]_s \left[H^+\right]_{aq}}{\left[-SO_3^-H^+\right]_s \left[M^{x+}\right]_{aq}} \qquad (5.8)$$

Diferiţii cationi au valori diferite pentru K_{eq} şi astfel sunt reţinuţi pe coloană pentru durate diferite de timp. Timpul după care un anumit cation este eluat din coloană poate fi controlat prin ajustarea pH-ului. Majoritatea aparatelor folosite în cromatografia ionică folosesc două rezervoare cu faze mobile, care conţin tampoane de pH la diferite valori ale pH-ului şi o pompă programabilă care poate schimba pH-ul fazei mobile în timpul separării.

Detecţia ionilor

Ionii din soluţie pot fi detectaţi prin măsurarea conductivităţii soluţiei.

În cromatografia ionică, faza mobilă conţine ioni pentru a crea o conductivitate de fond, deoarece este dificil să se măsoare conductivitatea datorată numai ionilor de analit, pe măsură ce aceştia părăsesc coloana. Această problemă se poate reduce substanţial prin eliminarea selectivă a ionilor din faza mobilă după coloana analitică şi înainte de detector. Pentru aceasta, ioni din faza mobilă sunt convertiţi în forme neutre sau sunt îndepărtaţi cu ajutorul unui supresor de eluţie, care este constituit dintr-o membrană sau o coloană schimbătoare de ioni. Pentru analiza de cationi, faza mobilă este, cel mai adesea, HCl sau HNO_3 care se pot neutraliza cu un supresor de eluţie pe bază de OH^-. Ionii Cl^- sau NO_3^- fie sunt reţinuţi, fie sunt îndepărtaţi cu ajutorul unei

coloane sau a unei membrane supresoare. Acelaşi principiu se aplică şi în cazul analizei de anioni. Faza mobilă, cel mai adesea este NaOH sau $NaHCO_3$ iar supresorul de eluţie asigură ionii H^+ pentru a neutraliza anionii şi pentru a reţine sau îndepărta ionii de Na^+.

Ionii moleculari, cum ar fi proteinele, care au benzi de absorbţie în ultraviolet sau în regiunea vizibilă a spectrului, pot fi detectaţi prin spectroscopie de absorbţie.

5.2.5.6. Cromatografia de excluziune sterică (SEC)

Cromatografia de excluziune sterică (SEC), numită de asemenea cromatografia de filtrare pe gel sau de permeaţie pe gel (GPC), foloseşte particule poroase pentru a separa molecule cu dimensiuni diferite.

Se utilizează, în general, pentru a separa molecule biologice şi pentru a determina mesele moleculare şi distribuţia maselor moleculare pentru polimeri. Moleculele care sunt mai mici decât dimensiunea porilor vor fi reţinute şi astfel vor avea un timp mai lung de staţionare în coloană, faţă de moleculele cu dimensiuni mai mari care nu pot intra în pori.

O coloană de cromatografie de excluziune sterică se reprezintă (fig.5.16.):

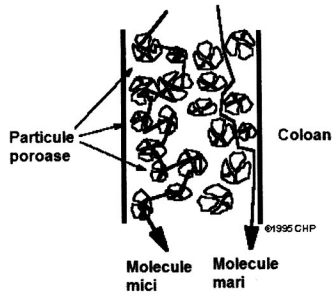


Fig. 5.16. Coloană de excluziune sterică

Moleculele cu dimensiuni mai mari decât dimensiunea porilor nu vor putea pătrunde în pori şi vor fi eluate sub forma primului pic din cromatogramă. Această condiţie se numeşte *excludere totală.*

Moleculele care pot pătrunde în pori vor avea un timp mediu de rezidenţă în interiorul particulelor, care depinde de dimensiunile şi forma moleculelor.

Moleculele diferite, astfel, vor avea timpi totali de tranziție prin coloană diferiți. Această porțiune a unei cromatograme se numește *regiunea de permeație selectivă.*

Moleculele care sunt cele mai mici comparativ cu dimensiunea porilor vor pătrunde în pori și vor avea cel mai lung timp de rezidență în coloană, fiind eluate împreună, sub forma ultimului pic din cromatogramă. Acest ultim pic din cromatogramă determină *limita totală de permeație.*

5.2.5.7.Cromatografia în strat subțire (TLC)

Cromatografia în strat subțire (TLC) este o tehnică cromatografică care este utilă pentru separarea compușilor organici. Datorită simplicității și rapidității acestei metode, aceasta se utilizează adesea pentru a monitoriza evoluția unor reacții organice și pentru a verifica puritatea produșilor de reacție.

Cromatografia în strat subțire constă într-o fază staționară imobilizată pe o placă de sticlă sau de plastic, și un solvent organic. Proba, fie lichidă sau dizolvată într-un solvent volatil, este depusă sub forma unui spot pe faza staționară (fig. 5.17.). Constituenții unei probe pot fi identificați prin folosirea simultan cu proba necunoscută a unor standarde. Partea inferioară a plăcuței se plasează într-un rezervor cu solvent, acesta deplasându-se de-a lungul plăcuței sub acțiunea forței capilare.

Atunci când frontul solventului atinge celălalt capăt al fazei staționare, plăcuța se scoate din rezervorul cu solvent. Spoturile separate sunt vizualizate cu lumină ultravioletă sau prin plasarea plăcuței în vapori de iod. Diferitele componente ale amestecului se vor deplasa pe plăcuță cu viteze diferite datorită diferențelor în partiția lor între faza mobilă lichidă și faza staționară.

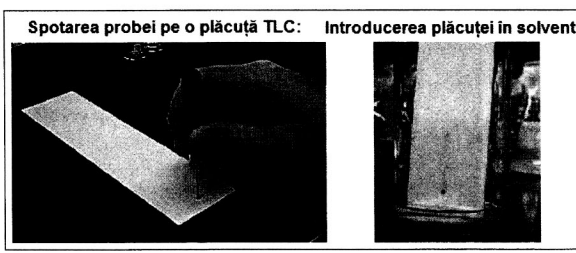


Fig.5.17. Realizarea practică a cromatografiei în strat subțire

Această metodă poate fi automatizată prin utilizarea unui flux de solvent antrenat de o pompă, introducerea plăcuței într-o incintă sub vid pentru uscare

şi înregistrarea cromatogramei prin spectroscopie de absorbţie sau de fluorescenţă cu o sursă de lumină.

Cromatografia în strat subţire bi-dimensională utilizează metoda TLC de două ori pentru a separa spoturile care sunt nerezolvate de un singur solvent. După eluarea probei de către un singur solvent, plăcuţa cromatografică este uscată, rotită cu 90^0 şi eluată într-un alt solvent. Spoturile obţinute după prima eluţie care conţin amestecuri, pot fi separate. Cromatograma finală este un ansamblu bi-dimensional de spoturi.

5.3 APLICAŢII ANALITICE ALE SEPARĂRILOR CROMATOGRAFICE ÎN DOMENIUL POLUĂRII

5.3.1 GENERALITĂŢI

Cromatografia de gaze este aplicată cu succes pentru separarea amestecurilor a numeroşi *compuşi organici* şi a unor *compuşi anorganici care au o presiune de vapori apreciabilă.*

Această condiţie limitează aplicarea cromatografiei de gaze pentru aproximativ 60% dintre compuşii organici cunoscuţi. Pentru cromatografia de lichide de înaltă performanţă nu se impune această necesitate, această metodă putând fi folosită în practică pentru separarea tuturor moleculelor organice. Împreună, cele două metode sunt adecvate pentru analiza amestecurilor simple sau complexe, de la nivel de urme până la nivel macro.

Analiza calitativă se bazează pe identificarea componenţilor prin diverse procedee dintre care cele mai utilizate sunt:

a) ***cu ajutorul mărimilor de retenţie*** care sunt caracteristice fiecărui component:

- *timpul de retenţie* – timpul scurs între introducerea probei în coloană şi apariţia maximului unui pic;
- *volumul de retenţie*- volumul de eluent care a trecut prin coloană de la introducerea probei şi până la apariţia maximului unui pic.

Timpii de retenţie reprezintă o caracteristică a componenţilor probei, pentru o anumită coloană şi condiţii experimentale date. Deoarece timpii de retenţie depind de condiţiile de lucru, se determină timpii de retenţie relativi la timpul de retenţie al unei substanţe standard introdusă în coloană odată cu proba. Timpul de retenţie relativ este dependent numai de temperatura coloanei şi este dat de relaţia:

$$t_{R_{relativ}} = \frac{t_R}{t_{R_{etalon}}}$$

unde $t_{R_{relativ}}$ = timpul de retenţie relativ,

t_R = timpul de retenţie al componentului,

$t_{R_{etalon}}$ = timpul de retenție al substanței standard.

Volumul de retenție este dat de următoarea relație:

$$V_R = t_R D$$

unde D = debitul eluentului.

În cromatografia de gaze, dată fiind existența unei căderi de presiune de-a lungul coloanei, volumele de retenție se corectează. Raportând acest volum corectat la cantitatea de solvent (faza staționară) din coloană, se obține volumul de retenție specific (volumul reținut de un gram de lichid staționar) care reprezintă o caracteristică a fiecărui component.

În cromatografia de lichide V_R se definește:

$$V_R = V_M + \alpha V_S$$

unde V_M = volumul interstițial al fazei mobile,

α = coeficientul de repartiție,

V_S = volumul fazei staționare.

Volumul de retenție este o caracteristică calitativă a fiecărui component deoarece coeficientul de repartiție este specific fiecărui component din amestec.

b) ***cu ajutorul detectorilor specifici*** cuplați cu un detector universal. De obicei se lucrează cu doi detectori, unul specific și unul universal, obținându-se două cromatograme, prin compararea cărora se pot identifica o serie de componente.

c) utilizând ***metoda standardului intern:*** se compară cromatograma unui amestec necunoscut cu cea a amestecului necunoscut la care s-au adăugat cantități date din componentele presupuse a exista în amestec.

d) prin ***sorbție***: între dispozitivul de introducere a probei și coloană se introduc adsorbanți specifici care vor adsorbii specific unele din componentele amestecului de analizat.

Analiza cantitativă presupune două etape: măsurarea suprafețelor picurilor obținute într-o cromatogramă și determinarea concentrației componentelor din probă:

a) Determinarea *suprafețelor* se realizează prin diverse metode:

- metoda produsului între înălțimea picului cu lățimea măsurată la jumătatea înălțimii (metoda este indicată pentru vârfurile simetrice).
- metoda înălțimii constă în măsurarea înălțimii semnalului de la vârf la linia de bază (se folosește pentru semnale înguste).
- metoda triunghiului: se trasează tangentele la punctele de inflexiune ale semnalului, baza triunghiului fiind delimitată de intersecția acestor tangente cu linia de bază.
- metoda planimetrării se utilizează în cazul vârfurilor asimetrice.
- integrarea automată elimină erorile făcute prin integrarea manuală a suprafețelor.

b) Determinarea *concentrației* componentelor din amestecul de analizat se realizează, în cazul utilizării *detectorilor integrali*, prin raportarea înălțimii treptei corespunzătoare unui component la suma înălțimilor tuturor treptelor.

În cazul folosirii *detectorilor diferențiali* se utilizează diferite metode:

- *metoda directă* constă în etalonarea aparatului pentru toate componentele probei. În acest scop se injectează componentele standard pentru a acoperi un domeniu de concentrații între 1% și 100%. Se reprezintă grafic curba de etalonare (suprafețele picurilor cromatografice în funcție de cantitățile de componente).

La analiza unei probe necunoscute, concentrația componentului respectiv se află prin interpolare. Metoda se poate utiliza și în cazul când nu sunt detectate toate componentele probei

- *metoda normării ariilor* se aplică când toate componentele unei probe sunt separate și detectate. În cazul când *detectorul are aceeași sensibilitate* pentru toate componentele probei, concentrația procentuală a unui component x_i din amestec este dată de relația:

$$x_i = \frac{A_i}{A} \cdot 100$$

unde A_i = aria picului componentei i,

A = suma ariilor tuturor componentelor

Când *detectorul are sensibilitate diferită* pentru diversele componente ale probei, calculul concentrațiilor componentelor se realizează utilizând factorii de răspuns (factori de corecție). Factorii de răspuns se calculează injectând în aparat o cantitate cunoscută de component pur m, apoi suprafața picului obținut, A_i, se împarte la cantitatea de probă introdusă, obținându-se suprafața specifică , S_i ($S_i = A_i / m_i$); se desemnează una din componente drept etalon (de ex. componenta 1) în raport cu care se calculează factorii de răspuns: $f_i = S_1/S_i$.

Când $m_1 = m_2 = ... m_i$, $f_i = A_1/A_i$

Concentrația unui component, x_i, în probă va fi :

$$x_i = \frac{A_i f_i}{\sum_i A_i f_i} \cdot 100$$

Procedeul nu reclamă cunoașterea cantității de probă analizată și nu este influențat de variația condițiilor de lucru de la o analiză la alta.

- *metoda standardului intern* constă în adăugarea la proba de analizat a unei cantități dintr-o substanță (standard intern) care trebuie să îndeplinească următoarele condiții: să nu fie conținută în proba de analizat, să fie separată complet de toate componentele probei și să elueze la mijlocul cromatogramei. Dacă cantitatea de standard adăugată probei este C_s (% greutate), atunci concentrația unei componente x_i din amestec va fi:

$$x_i = \frac{A_i f_i}{A_s f_s} C_s (\%greutate)$$

Metoda se aplică în cazurile când pe cromatogramă nu apar toate componentele şi are avantajul eliminării erorilor produse de nereproductibilitatea analizei sau variaţia condiţiilor de lucru.

În cromatografia de lichide, când nu se cunoaşte natura chimică a componentelor probei, alegerea corectă a metodei cromatografice se face pe baza solubilităţii probei. Dacă proba este complet solubilă în unii solvenţi organici şi masa moleculară este sub 2000 pentru toate componentele probei, atunci se poate utiliza un sistem lichid-solid.

În vederea analizei prin cromatografie (de gaze sau de lichide), poluanţii atmosferici sunt adsorbiţi fie pe adsorbanţi solizi (cărbune activ, alumină, silicagel, filtre de teflon, etc. de unde se desorb utilizând diverşi solvenţi sau în adsorbanţi lichizi.

În ultimul timp, cromatografia de gaze se utilizează la separarea unor *compuşi anorganici.* În acest scop, este necesară încălzirea coloanelor la temperaturi ridicate şi utilizarea unor faze staţionare (formate din săruri anorganice) rezistente la astfel de temperaturi. Pentru separarea unor halogenuri metalice s-au folosit faze staţionare organice (de ex. separarea clorurilor de arsen, staniu şi germaniu pe halocarbon).

5.3.2. DETERMINAREA CANTITĂŢILOR ÎN URME DE COMPUŞI ORGANICI POLUANŢI

Compuşii organici poluanţi din mediu includ hidrocarburile alifatice, hidrocarburile aromatice, aldehidele, alcooli şi fenolii, derivaţii de la anilină şi benzidină, solvenţii, difenili policloruraţi (PCB-urile), pesticidele (inclusiv insecticidele şi ierbicidele) şi produşii utilizaţi în industria polimerilor, cum ar fi derivaţii de la acidul ftalic şi acidul adipic.

Analizele materialelor organice se pot diviza în două mari categorii, prima dintre acestea fiind identificarea materialelor în totalitate iar cea de-a doua analiza materialelor organice în urme. Analiza materialelor în totalitate implică, de obicei, identificarea componentelor probei, când cuantificarea nu este necesară. Tehnici cum ar fi rezonanţa magnetică nucleară (RMN) sau spectroscopia IR se utilizează de obicei în acest scop.

Analiza compuşilor organici la nivel de urme se aplică atunci când aceste componente de interes sunt prezente în concentraţii foarte mici şi sunt conţinute într-o matrice care adesea are o compoziţie heterogenă şi nedeterminată. În consecinţă, metodele de analiză pentru analiţii prezenţi în urme nu sunt la fel de uşoare ca cele de identificare. Separarea fizică (extracţia şi partiţia) a analitului din matrice poate fi necesară pentru a îndepărta componentele interferente de

extractul pentru analiză. Prezența elementelor co-extrase interferă nu numai cu determinarea analitului dar poate produce și deteriorarea coloanelor cromatografice sau a detectorilor, influențând astfel negativ sensibilitatea și precizia analizelor.

Numai după ce analiții au fost izolați poate să înceapă analiza în condiții sigure. Atunci când este necesară determinarea unui singur analit, sunt utilizate metodele spectroscopice directe, deoarece acestea oferă un mijloc simplu și rapid de identificare a analitului și totodată și de cuantificare. Atunci când mai mulți analiți sunt izolați dintr-o matrice, detectori spectroscopici și nespectroscopici sunt utilizați în conjuncție cu o varietate de tehnici cromatografice care să permită cuantificarea.

Combinarea detectorilor și a tehnicilor cromatografice, cum ar fi cele utilizate în mod curent pentru cromatografia de lichide de înaltă performanță sau cromatografia de gaze, este foarte utilă, mai ales în analiza probelor de multireziduuri. De exemplu, dacă trebuie să se separe câteva hidrocarburi aromatice omoloage dintr-o apă potabilă contaminată; numai după separarea cromatografică a omologilor între ei este posibilă determinarea cantităților din fiecare component individual prezent în extract. Metodele folosite în mod curent la analiza componentelor organice în urme cuprind, în general, următoarele etape: prepararea probelor, cromatografia și detecția.

Pregătirea probelor

Pregătirea probelor este necesară pentru aproape toate analizele de compuși organici în urme. Metoda de pregătire a probei este dictată de caracteristicile fizice ale matricei probei și ale analiților iar fraza „ substanțele se dizolvă în solvenți cu proprietăți asemănătoare cu ale acestora" descrie cel mai bine abordarea cu succes a unei separări analitice. Definită în modul cel mai simplu, pregătirea probei va transfera cu o mare eficiență numai analiții de interes din matricea probei, într-un solvent cu o compoziție cunoscută și uniformă. Pentru aceasta, cel mai adesea se utilizează un solvent cu unele caracteristici fizice și chimice, comune cu cele ale analitului. Astfel, analiții hidrofili (de ex. acizii organici) sunt extrași folosind solvenți polari, cum ar fi acetatul de etil sau dimetileterul, în timp ce analiții lipofili, cum ar fi lipidele neutre (de ex. trigliceridele) necesită solvenți apolari, cum ar fi n-hexanul sau n-heptanul.

Metoda de preparare a probelor trebuie să fie de asemenea compatibilă cu sistemele cromatografice și cele de detecție care se vor utiliza pentru analiză. De exemplu, utilizarea diclorbenzenului ca și solvent pentru extracția reziduurilor de pesticide clorurate dintr-o varietate de materiale este obișnuită. Aceste reziduuri de obicei sunt volatile la temperaturi moderate astfel încât separarea prin cromatografie de gaze și cuantificarea folosind detectorul cu captură de electroni, care are o sensibilitate ridicată pentru hidrocarburile clorurate, oferă soluția ideală. Prezența unui solvent clorurat poate masca

complet prezența urmelor de analiți halogenați, astfel încât, pregătirea probelor trebuie să includă și o etapă de evaporare a diclormetanului și înlocuirea acestuia cu un solvent neclorurat, cum ar fi hexanul, înainte de analiză.

În general, majoritatea protocoalelor pentru prepararea probelor includ câțiva pași care se pot sumariza astfel:

1. macerarea;
2. dizolvarea;
3. extracția;
4. partiția;
5. concentrarea.

Macerarea, dizolvarea și extracția

O probă pentru analiză se consideră ca fiind constituită din două elemente de bază: o mică cantitate de analit care este de interes, și restul materialului care cuprinde matricea probei și alte componente minore care nu prezintă interes analitic. Singurul scop al primelor două etape este acela de a omogeniza proba în vederea facilitării unei extracții uniforme și eficiente a analiților din matricea probei înaintea etapei de partiție.

Din punct de vedere al pregătirii probei, probele se pot clasifica în două categorii: probe care sunt hidrofile și care se vor asocia cu solvenți apoși sau solvenți organici polari și cele care sunt lipofile și se vor asocia cu solvenți apolari.

Dacă proba este un solid hidrofil, pregătirea se poate realiza prin simpla sfărâmare și măcinare a acesteia într-o pulbere. Probele minerale umede , cum ar fi solurile, se pot manevra mai ușor dacă înainte de măcinare sunt uscate într-un cuptor.

Adaosul unui tampon apos după măcinare va conduce la formarea unui amestec în care matricea este solvatată în întregime , asigurându-se totodată și omogenitatea probei. Rehidratarea este o cerință importantă pentru extracție, etapă care asigură transferul unui analit dintr-o matrice într-un solvent miscibil cu apa, cum ar fi acetona sau metanolul. Se utilizează solvenții miscibili cu apa deoarece aceștia sunt capabili să distrugă matricea probei și să dizolve mai bine analiții polari care, în caz contrar ar putea rămâne asociați cu matricea în timpul partiției. Pentru ca extracția să decurgă eficient și reproductibil, trebuie să se realizeze un contact pe cât posibil complet între matrice și solventul de extracție, această condiție fiind satisfăcută de totala solvatare a matricei.

Matriciile care conțin o mare proporție de apă, cum ar fi cele de origine organică, de ex. probe vegetale și animale, se pregătesc de obicei, prin tăiere sau mărunțire (macerare) cu adaosul unui volum minim de tampon apos în vederea obținerii unei paste omogene. Adaosul de solvenți miscibili cu apa, din nou va avea rolul eliberării analiților din matrice.

Inițial s-au utilizat solvenți apolari, cum ar fi hexanul, pentru extracția reziduurilor pesticidelor DDT și DDE din probe de cereale. Acetonitrilul s-a

utilizat apoi ca şi solvent pentru extracţia reziduurilor organoclorurate sau organofosforice. Avantajul unui solvent miscibil cu apa este dublu: în primul rând reziduurile mai polare au o mai mare afinitate pentru acetonitril decât pentru hexan şi în al doilea rând substanţele nepolare care pot fi co-extrase rămân în matrice deoarece au o mai mică solubilitate în acetonitil, obţinându-se extracte mai curate. Matriciile lipofile cum ar fi uleiurile, lipidele sau polimerii sintetici sunt mai puţin numeroase comparativ cu cele hidrofile. Extracţia analiţilor se realizează prin solvatarea probei cu solvenţi nepolari cum ar fi hexanul sau n-heptanul şi în unele cazuri este necesară utilizarea suplimentară a cromatografiei de adsorbţie pe coloane de aluminiu sau a cromatografiei de permeaţie pe gel.

Partiţia

Procesul de partiţie este adesea confundat cu cel de extracţie care reprezintă transferul unui analit din matrice într-un solvent organic miscibil. Partiţia este transferul unui analit sau a unor analiţi dintr-un solvent în altul , ambii solvenţi având de obicei polarităţi foarte diferite. Măsura în care se realizează partiţia se măsoară prin fracţiunea de analit care este transferată, unde o eficienţă de 100% reprezintă un transfer a întregului analit din extractant în solventul de partiţie. În practică, acest lucru nu se realizează niciodată, deşii se poate apropia de idealitate. Partiţia analitului între două lichide nemiscibile se numeşte mai corect partiţie lichid-lichid şi este mediată de transferul analitului dintr-un lichid, extractantul, în altul, solventul de partiţie. Deoarece solventul de partiţie nu este miscibil cu solventul de extracţie, există o interfaţă unde cele două faze se întâlnesc. Această interfaţă este o barieră fizică care împiedică schimbul de molecule de solvent, dar care permite migrarea solutului (analitul) în ambele direcţii. Măsura în care analitul este asociat cu o fază particulară descrie echilibrul dinamic al sistemului şi se numeşte coeficient de echilibru sau de distribuţie. Alţi factori, cum ar fi aria suprafeţei interfeţei vor afecta cinetica de transfer , de exemplu viteza cu care se atinge echilibrul stării staţionare. Eficienţa partiţiei va fi controlată, în principal, de factorii termodinamici, cum ar fi de exemplu interacţia fizică între analit, extractant şi solventul de partiţie.

Concentrarea

Fiind ultima etapă în pregătirea probelor, poate fi privită ca cea mai importantă, deoarece orice greşeală în această etapă poate constitui o irosire de timp şi de materiale. Cea mai obişnuită greşeală este reducerea rapidă a volumului de solvent folosind o cantitate prea mare de căldură, când analiţii pot suferi alterări sau descompuneri. De exemplu, extractele care conţin antibioticul tetraciclină se vor oxida la temperaturi ridicate în prezenţa urmelor de ioni metalici. Temperaturile ridicate pot produce evaporarea analiţilor volatili şi astfel recuperarea cantitativă a acestora devine imposibilă. Este indicat ca pentru evaporarea rapidă a solventului să se lucreze la temperaturi scăzute şi, dacă este posibil, la presiuni reduse. Folosirea unui evaporator rotativ este

ideală, mai ales în cazul volumelor mari de solvenți. În cazul solvenților cu temperaturi de fierbere de 100^0C sau mai ridicate, este necesar ca probele să fie încălzite la temperaturi ridicate pentru eliminarea solvenților.

După ce soluția s-a redus la un volum de cca. 5 mL , este bine ca aceasta să se îndepărteze de pe flacără . Pentru un volum mai mic de 5 mL este mult mai ușor ca amestecul să se evapore la sec. O metodă mai prudentă constă în realizarea evaporării sub un curent de azot.

Înaintea analizei, proba este reconstituită folosindu-se un volum cunoscut dintr-un solvent adecvat. Această metodă a reducerii și reconstrucției probei prezintă avantajul eliminării solventului care se știe că interferă cu analiții.

Se cunosc și au fost publicate mai multe metode de concentrare a materialelor organice din probe de ape. Compușii organici volatili sunt purjați din probele de apă și sunt reținuți pe adsorbanți solizi. După adsorbție, compușii organici volatili sunt desorbiți termic și se introduc în coloana unui cromatograf de gaze.

Compușii organici nevolatili sunt preconcentrați din probe de ape prin extracție cu solvenți și reducerea volumului probei înainte de analiză.

Analiza pesticidelor prin cromatografie de gaze

Analiza reziduurilor de pesticide prin GC este bine documentată și s-a dezvoltat astfel încât , la ora actuală, este posibilă detectarea a 500-600 de compuși diferiți. Aceștia având structuri chimice diferite și metodologia de analiză va fi diferită. În categoria pesticidelor sunt incluse pesticidele organoclorurate (OCs), pesticidele organofosforice (OPs), carbamații, fenolii, triazinele, triazolii, derivații pirenului, imidazolii și mercaptoimidele. Metodele anlitice pentru reziduurile de pesticide necesită, în general, extracția acestora, separarea reziduurilor de compușii co-extrași, o tehnică de măsură a reziduurilor și o tehnică de confirmare a identității acestora. Astfel de metode analitice sunt cunoscute ca metode multireziduu, ele oferind posibilitatea identificării și cuantificării unui număr mare de compuși aflați în concentrații foarte mici.

Invenția detectorului cu captură de electroni de către Lovelok în 1960 a oferit primul detector selectiv, cu sensibilitate extrem de ridicată pentru compușii halogenați.

Invenția detectorului de ionizare în flacără a alcalinelor (AFID) și a detectorului flamfotometric (FPD) la mijlocul anilor 1960 a permis detecția selectivă a organofosfaților și a compușilor care conțin azot.

Cromatografia de gaze folosită în conjuncție cu detectorii selectivi cu captură de electroni și a celor pentru compușii cu azot și fosfor permite detectarea contaminanților aflați la nivel de urme, în domeniul ppb. Analizele actuale se realizează folosind GC cuplată cu spectrometria de masă (GC-MS). GC-MS constituie, probabil, cel mai important instrument pentru analiza materialelor organice aflate în urme datorită selectivității ridicate și bunei

sensibilități. Această tehnică, combină o metodă de separare cu o tehnică de măsură, ambele de înaltă performanță. Coloanele cu umplutură nu pot fi cuplate la spectrometrul de masă (MS) datorită diferențelor mari de presiune la interfață.

Coloanele tubulare deschise prezintă căderi de presiune scăzute și se pot cupla la un MS prin intermediul unui cuplaj cu split deschis. Interfața permite schimbarea rapidă a coloanelor fără ca vacuumul din MS să se piardă și poate fi folosită cu diverse tipuri de coloane (WCOT, SCOT, PLOT) și debite ale fazei mobile (gaz).

O metodă alternativă încă utilizată pentru identificarea probelor multireziduu este cea a coloanei GC duble.

Metoda folosește compararea timpilor de retenție ai unui analit cu cei ai unui standard cunoscut pentru a identifica reziduurile necunoscute. Folosind o singură coloană, este practic imposibil să se realizeze acest lucru, deoarece timpii de retenție ai componentelor individuale se vor modifica la mica variație a condițiilor cromatografice. Cerința este ca ambele coloane să funcționeze în același timp în același cromatograf, folosindu-se un singur port de injectare pentru ambele coloane, dar doi detectori . Coloanele trebuie să aibă sensibilități diferite, de exemplu, se utilizează faze lichide diferite, cel mi adesea OV-17 și OV-210.

Coloana OV-17 este mai puțin polară față de OV-210, ceea ce înseamnă că ordinea de eluție a componentelor dintr-un multireziduu va fi diferită pentru cele două coloane. Prin compararea componentelor eluate de pe o coloană cu cele de pe cealaltă coloană este posibilă identificarea componentelor pe baza timpilor lor de eluție.

Făcând un sumar al aplicațiilor coloanelor capilare în analizele de reziduuri de pesticide se poate aprecia că se utilizează în mod curent numai câteva faze staționare. Dimetilpolisiloxanii nepolari (OV-1, DB1) sau cei substituiți cu 5% difenil (DB-5) sunt fazele staționare cele mai potrivite pentru analizele de screening, urmând ca pentru confirmare să se folosească fazele staționare mai polare OV-1701 și OV-17.

Aplicații ale separărilor cromatografice în domeniul poluării atmosferice

Unul dintre poluanții anorganici cei mi importanți ai atmosferei urbane este CO, pentru care se cunoaște un număr mare de metode de determinare, dar aproape toate au inconvenientul limitei de detecție mici care nu permite determinarea concentrațiilor mici (de ordinul ppm- pentru zonele urbane poluate, sau ppb- pentru concentrație de fond), precum și a lipsei de selectivitate. Determinarea CO din aer se realizează foarte bine prin cromatografie gaze. Williams și colab. au realizat o metodă de separare cromatografică și determinare a CO în prezența CO_2 și a hidrocarburilor, având

limita de detecție de 10 ppb. Prin această metodă, CO, CO_2 și hidrocarburile dintr-o probă de aer sunt separate pe o coloană cromatografică conținând o fază staționară tip Porapaq (Q și T), după care la ieșirea din coloana cromatografică sunt transformați catalitic la CH_4, pe o post-coloană conținând Ni fin divizat depus pe un suport inactiv, în prezența hidrogenului, folosit ca și gaz purtător, și la 400^0C. Această conversie $CO \rightarrow CH_4$ este necesară pentru a putea determina indirect CO și CO_2 , cu ajutorul unui detector FID, mult mai sensibil față de CH_4 comparativ cu CO, sau decât un detector de conductivitate termică folosit pentru determinarea CO.

Tehnica GC-MS datorită limitei de detecție foarte mari, în special când determinarea se face pentru un anumit ion specific (varianta numită SM-*Selected Ion Monitoring*) poate fi utilizată în aplicații extrem de importante, cum ar fi determinarea trasorilor atmosferici. Experimentele cu trasori de tipul derivați halogenați furnizează informații despre transportul de mase de aer în atmosferă. Până în prezent SF_6 a fost cel mai utilizat trasor, deoarece are câteva avantaje majore: nu este toxic, este insolubil în apă și nu este scump. Concentrația medie de fond din atmosferă este de 0,3 ppt SF_6. În ultimii ani, aceasta a început să crească progresiv, datorită utilizării industriale crescânde, cum ar fi în centralele electrice, deranjând astfel aplicațiile de transport atmosferic pe distanțe mari.
Din acest motiv, precum și din necesitatea de utilizare simultană a mai multor trasori, s-au propus alte substanțe precum $CBrF_3$, CCl_2F_2, CCl_3F și $CBrF_2$, deși acești derivați au concentrații de fond în atmosferă mai mari decât SF_6.

Unele hidrocarburi policiclice aromatice (HAP) pot fi separate și determinate prin cromatografie de gaze pe coloane capilare (CGC), utilizând ca faze staționare polimeri siloxanici conținând $-CH_2-CH_2-CN$ (polare), deoarece grupările nitril interacționează cu compușii conținând duble și triple legături (alchene, alchine) sau nuclee aromatice. Pentru identificarea acestora se utilizează ca detector – spectrometrul de masă.
De asemenea, prin această tehnică pot fi determinate concentrații extrem de mici de compuși foarte toxici cum sunt cei din clasa dioxinelor și dibenzfuranilor.

Hidrocarburile cu multe nuclee aromatice pot fi separate și determinate prin cromatografie de lichide cu fază inversă. Astfel, se pot utiliza faze staționare de tip octadecil legat chimic pe silicagel, iar ca fază mobilă – metanol 25% în apă. Determinarea se poate efectua cu un detector UV, dar mai ales cu un detector de fluorescență, cu limita de detecție mult mai bună.

6. CONTROLUL DE CALITATE ŞI ASIGURAREA CALITĂŢII METODELOR FIZICO – CHIMICE DE ANALIZĂ

În vederea caracterizării erorilor sistematice şi întâmplătoare ale metodelor de lucru, în ţările Comunităţii Europene o metodă analitică este acreditată după efectuarea controlului de calitate intern şi extern. Din acest motiv s-a considerat necesară lămurirea şi exemplificarea noţiunilor cu care se operează în efectuarea controlului de calitate intern şi extern.

6.1. CONTROLUL DE CALITATE INTERN

Scopul controlului de calitate intern, este de a stabili dacă metoda este în control statistic şi fără erori sistematice. Practic, acest fapt înseamnă că rezultatele unui număr de măsurători efectuate pe o probă standard, trebuie să aibă o distribuţie normală cu o medie cât mai apropiată de valoarea reală.

Controlul de calitate intern, se efectuează folosind probe standard (etaloane), iar rezultatele măsurătorilor se reprezintă grafic pe diferite diagrame de control. Rezultatele sunt acceptate dacă sunt situate în anumite limite de control, definite statistic. În caz contrar, când metoda nu este în control statistic, este necesară identificarea şi îndepărtarea cauzelor, astfel încât să poată fi realizat controlul de calitate înainte ca metoda să fie utilizată la efectuarea măsurătorilor curente.

Pentru tratarea statistică a datelor analitice sunt disponibile o serie de programe pe computer (programe PC), ca de exemplu: *Minitab, SAS, Statgraphics*.

Etaloanele utilizate pentru realizarea controlului de calitate trebuie să fie omogene, stabile şi să aibă o concentraţie bine stabilită în conformitate cu recomandările standardelor internaţionale.

În cele ce urmează va fi descrisă pe scurt efectuarea practică a controlului de calitate intern, utilizând programul PC, *Amiqas,* în cazul determinării concentraţiei plumbului în aerul zonelor de muncă prin spectoscopie de absorbţie atomică.

În acest scop au fost preparate cinci concentraţii standard pentru a acoperi domeniul optim de lucru: ; 0,2; 0,5; 1; 1,5 şi 2 μg Pb/L. Pentru fiecare din aceste concentraţii s-au preparat două probe şi s-au efectuat citiri (la spectrofotometrul de absorbţie atomică) în 10 zile diferite, alese randomizat.

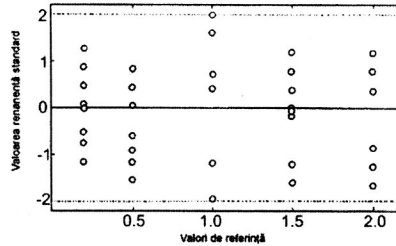


Figura 6.1. Diagrama de control statistic.

Figura 6.1. reprezintă fişa de control statistic a valorilor remanente ale concentraţiilor standardului de plumb, citite, în raport cu valoarea reală (linia centrală) $\pm 2\sigma$ (σ = abaterea standard).

Pentru stabilirea diagramei de control, programul utilizează simultan cele 4 reguli ale lui Wheeler:

1. orice valoare este exclusă de pe fişa de control statistic dacă aceasta se situează în afara limitelor $\pm 3\sigma$;
2. dacă 2 din 3 valori (citiri) succesive se situează de aceeaşi parte a liniei centrale şi în afara limitelor $\pm 2\sigma$, acestea se exclud;
3. dacă 4 din 5 valori (citiri) succesive se situează de aceeaşi parte a liniei centrale şi în afara limitelor $\pm \sigma$, acestea se exclud;
4. dacă 8 valori (citiri) succesive se situează de aceeaşi parte a liniei centrale, acestea se exclud;

Se observă că o serie de valori din cele 50 de citiri efectuate au fost excluse de pe harta de control, conform regulilor lui Wheeler. Valorile rămase în control statistic sunt deci cuprinse în intervalul $[\mu - 2\sigma; \mu + 2\sigma]$. Metoda este în control analitic, îndeplinind regulile de control statistic (valorile sunt grupate în jurul valorii reale).

S-au calculat de asemenea **funcţia de evaluare a metodei (MEF)** care se bazează pe regresia liniară şi este dată de relaţia:

$$MEF(\mu) = \beta \cdot \mu + \alpha \qquad (6.1)$$

unde:

- MEF – funcţia de evaluare a metodei;
- β - coeficientul unghiular;
- α - ordonata la origine.

Din figura 6.2. care prezintă regresia liniară a valorilor citite ale plumbului (rămase după controlul statistic) se observă că funcția de evaluare a metodei are valoarea:

$$MEF(\mu) = 1{,}0065\mu + 0{,}0389 \qquad (6.2)$$

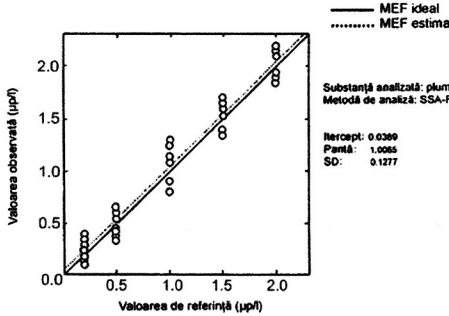


Figura 6.2. Funcția de evaluare a metodei

Coeficientul unghiular 1,0065 ≈ 1, ceea ce înseamnă că metoda este exactă și fără erori sistematice.

În figura 6.3, este prezentată *eroarea medie pătratică relativă* ($RMSE^{1/2}$) în raport cu valoarea reală a concentrațiilor standard.

$RMSE^{1/2}$ admite relația:

$$RMSE^{1/2} = \left\{ \left[\alpha / \mu + (\beta - 1) \right]^2 + (\sigma / \mu)^2 \right\}^{1/2} \qquad (6.3)$$

unde: μ_i - valorile reale.

Se acceptă un interval de siguranță SD = 0,1 (echivalent cu $\delta\,\%$ = 10%); se observă din figura 6.3, că SD = 0,0638 < 0,1, ceea ce arată că eroarea medie pătratică este sub 10% (6,38%).

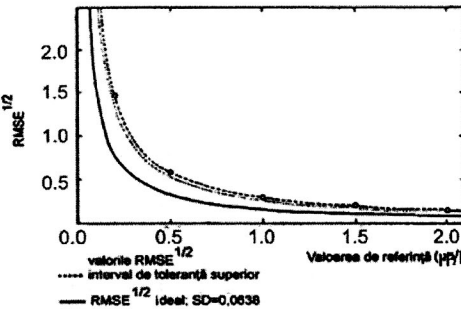


Figura 6.3. Variația RMSE$^{1/2}$ în raport cu valorile de referință

În figura 6.3. sunt prezentate *valorile scorului N* față de valorile (citite) rămase în intervalul ±2σ. Valorile scorului *N* reprezintă graficul funcției inverse funcției $\Phi_{(p)}^{-1}$, care este dată de relația:

$$\Phi_{(p)}^{-1} = 4{,}91\left[p^{0.14} - (1-p)^{0.14}\right] \qquad (6.4)$$

unde p= probabilitatea ca valoarea citită să coincidă cu valoarea reală;
$p \in [0,1]$.

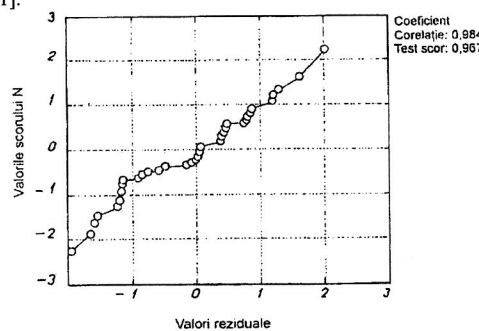


Figura 6.4. Variația scorului N

Dacă valorile citite, rămase după control statistic sunt normal distribuite, valorile scorului N tind să se plaseze pe o dreaptă. Se calculează coeficientul de corelație (ρ) pentru scorul N.

Dacă valoarea coeficientului de corelație (care este întotdeauna ≤ 1) se apropie de 1, înseamnă că valorile sunt distribuite normal. În cazul nostru, coeficientul de corelație ρ = 0,9842, ceea ce indică coliniaritatea valorilor citite ale plumbului, rămase după controlul statistic (adică distribuția lor normală).

6.2. CONTROLUL DE CALITATE EXTERN

Controlul de calitate extern se referă la compararea inter – laboratoare. Compararea inter – laboratoare se poate realiza sub trei forme: încercări colaborative, studii de expertizare și studii de certificare.

Încercări colaborative

În concordanță cu IUPAC, într-un studiu colaborativ, fiecare laborator participant utilizează aceleași metode de analiză pentru a determina porțiuni identice de materiale omogene, în scopul stabilirii performanțelor specifice pentru metoda de analiză utilizată (selectivitate, sensibilitate, limita de detecție, linearitate, acuratețe, fidelitate, domeniu de lucru). Numai acele metode pentru care se obțin variații mici inter – laboratoare vor fi adoptate pentru utilizare ca metode standard.

Studii de expertizare

După IUPAC, astfel de studii constau din una sau mai multe testări conduse de un grup de laboratoare pe unul sau mai multe materiale identice, fiecare laborator utilizând metoda proprie, curentă, în scopul comparării performanțelor metodelor utilizate. Rezultatele sunt prezentate sub formă de tabele (ce cuprind media, abaterea standard și eroarea medie pătratică relativă) și figuri. Astfel, este necesară prezentarea unei histograme care conține rapoartele (pentru fiecare laborator) între rezultatul obținut și valoarea reală (figura 6.5).

Valoarea *scorului Z*, pentru fiecare laborator este calculată, iar valorile obținute pentru toate laboratoarele sunt reprezentate grafic în ordine crescătoare (figura 6.6). Valoarea scorului Z, este dată de relația:

$$Z = (Y_i - M_r)/SD \qquad (6.5)$$

unde:

Y_i – concentrația citită (valoarea măsurată);

M_r – concentrația reală;

SD – deviația standard a tuturor rezultatelor.

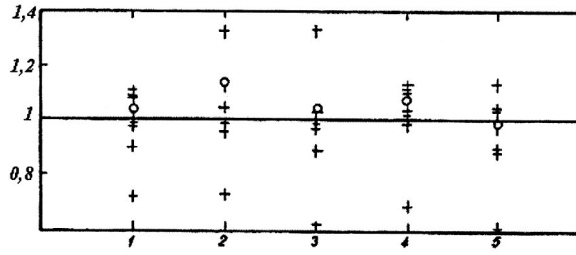


Figura 6.5. Histograma reportului între valorile observate şi de referinţă

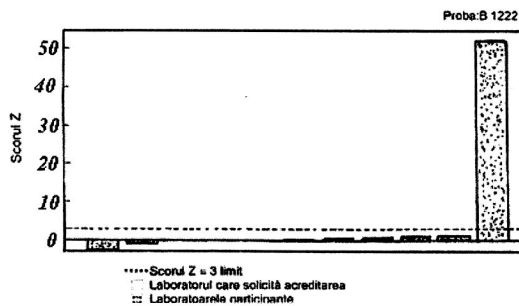


Figura 6.6. Valorile crescătoare ale scorului Z pentru laboratoarele cuprinse în studiul de expertizare

Dacă valorile scorului Z au o distribuţie normală, acestea se vor lua în considerare pentru aprecierea performanţelor metodelor utilizate. În caz contrar, valorile scorului Z nu se iau în discuţie. Astfel, se consideră că $|Z| < 1$ indică performanţe bune, iar $|Z| > 3$, indică performanţe slabe ale metodei de determinare.

În raportul de evaluare realizat cu ajutorul programului Amiqas, valorile $|Z| > 3$ sunt excluse, deşi este specificat numărul laboratoarelor care au avut $|Z| > 3$.

Se întocmeşte de asemenea o *reprezentare grafică Youden*, în scopul analizei erorilor sistematice şi întâmplătoare ale fiecărui laborator (fig. 6.7.). În acest caz, deoarece fiecare laborator trebuie să furnizeze citiri a două probe cu aceeaşi concentraţie reală (X şi Y), se vor reprezenta grafic valorile X faţă de valorile Y pentru toate laboratoarele (fiecare punct reprezintă deci o pereche de rezultate furnizate de acelaşi laborator).

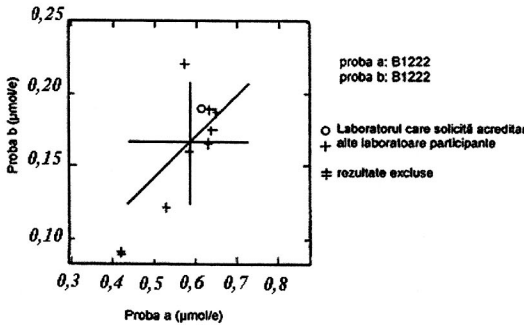


Figura 6.7. Reprezentarea grafică Youden pentru două probe

Concentraţiile reale ale probelor X şi Y sunt reprezentate printr-o linie verticală, respectiv orizontală (trase prin punctele μ_x, μ_y unde μ = concentraţia reală), care împart astfel diagrama în 4 cadrane. Dacă punctele vor fi împrăştiate în mod aproximativ egal în cele 4 cadrane, aceasta înseamnă că rezultatele provenind de la laboratoare participante sunt supuse erorilor întâmplătoare.

Când predomină o aglomerare de puncte în cadranul din dreapta sus, semnifică o eroare sistematică care conduce la creşterea rezultatelor; aglomerarea de puncte în cadranul din stânga jos, explică prezenţa unei/unor erori sistematice care conduce la micşorarea rezultatelor (faţă de valoarea reală).

Pentru evaluarea performanţelor se calculează de asemenea MEF în comparaţie cu MEF ideal ($\beta = 1, \alpha = 0$). MEF a unui laborator este acceptată dacă este situată în interiorul intervalului de siguranţă al MEF ideal (95%) la toate concentraţiile reale (fig. 6.8). Se calculează apoi $RMSE^{½}$ pentru fiecare concentraţie reală; valorile $RMSE^{½}$ sunt acceptate dacă sunt situate deasupra intervalelor de siguranţă de 95% ale $RMSE^{½}$ ideal. $RMSE^{½}$ se utilizează pentru

estimarea limitei de cuantificare (care este definită ca fiind concentrația corespunzătoare unei valori $RMSE^{1/2} = 0,33$) (fig. 6.9).

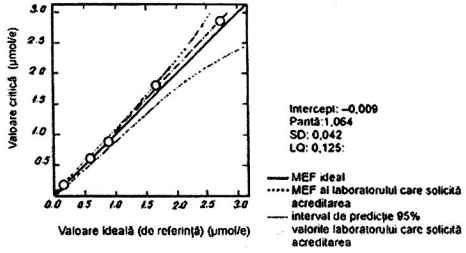


Figura 6.8. Variația MEF a unui laborator în funcție de MEF ideală

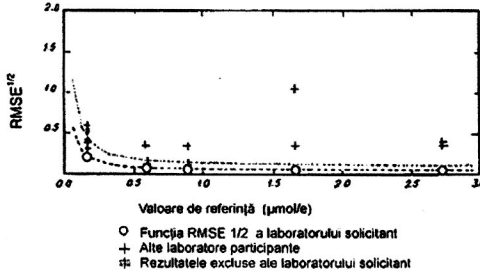


Figura 6.9. Variația $RMSE^{1/2}$ în funcție de valorile de referință

Studii de certificare

În astfel de studii participă un grup de laboratoare selectate, care analizează un material (propus a deveni standard), printr-o metodă care se presupune (cu mare probabilitate) a avea cele mai mici erori și cea mai mare precizie. Scopul studiilor de certificare este de a stabili concentrațiile substanțelor utilizate drept standarde (etaloane) în analiza de laborator.

BIBLIOGRAFIE

1. C.Luca, Al.Duca, I.Crişan, *Chimie analitică şi analiză instrumentală*, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
2. I.Pogany, M.Banciu, *Metode fizice în Chimia organică*, Editura Ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1972.
3. Al.Balaban, M.Banciu, I.Pogany, *Aplicaţii ale metodelor fizice în Chimia organică*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.
4. A.N.Zaidel, G.V.Ovstroskaia, I.I.Ostrovski, *Tehnica şi practica spectroscopiei*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.
5. D.J.Pietrzyk, C.W.Frank, *Chimie analitică*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1989.
6. Al. Butucelea, *Tehnici noi în spectroscopie*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.
7. E.Cordoş, C.Manoliu, *Spectrometria de absorbţie şi fluorescenţă atomică*, Editura Academiei, Bucureşti, 1984.
8. H.Willard, L.Meritt, J.Dean, F.Settle, *Instrumental methods of analysis*, Wadsworth Publishing Company, Belmont, California, 1981.
9. S.E.Manahan, *Quantitative chemical analysis*, Brooks/Cole publishing Company, Monterey, California, 1986.
10. A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, J.Wiley&Sons, New York, Chichester, Brisbane, 1980.
11. P.T.Kissinger, W.R.Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, Basel, 1994.
12. I.Gh.Tănase, *Metode instrumentale de analiză. Partea I. Metode electrochimice*, Editura Universităţii Bucureşti,1993.
13. I.Gh.Tănase, G.L.Radu, M.Buleandră, S.Lităescu, *Aplicaţii ale tehnicilor electrochimice în bioanaliză*, vol.I, Editura ProTransilvania, Bucureşti, 1998.
14. J.Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH Publisher, USA, 1994.
15. J.Koryta, J.Dvorak, L.Kavan, *Principles of Electroanalytical Methods*, John Wiley&Sons, New York, 1993.
16. N.Bonciocat, *Electrochimie şi aplicaţii*, Editura Dacia Europa Nova, Timişoara, 1996.

17. P.T.Kissinger, W.R.Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Second edition, Marcel Dekker, New York, Basel, 1994.
18. E.Evans, *Potentiometry and Ion Selective Electrode*, John Willey &Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987.
19. D.C.Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, W.H.Freeman and Comp., New York, 1987.
20. L.Kekedy, *Senzori electrochimici metalici şi ion-selectivi*, Editura Academiei RSR, Bucureşti, 1987.
21. C.Liteanu, Gh.Rădulescu, *Bazele membranologiei*, Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.
22. I.Gh.Tănase, G.L.Radu, Iulia David, *Tehnici electrochimice în bioanaliză*, Editura didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1997.
23. K.Z.Brainina, E.Neyman, *Electroanalytical Stripping Methods*, J.Wiley, New York, 1993.
24. F.Ionescu, *Metode moderne de măsurare a poluării aerului*, Ed.M.I.Ch.- I.P.A.C. Bucureşti, 1975.
25. C.Mandravel, *Metode de studiu ale structurii moleculare*, Editura Universităţii din Bucureşti, 1996.
26. A.K.Campbell, *Chemiluminiscence. Principles and Applications in Biology and Medicine*, Ellis Harwood Publisher Chichester, England, 1988.
27. J.C.Miller, J.N.Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, E. Harwood ed., Chichester, 2nd ed, 1989.
28. C.Mandravel, R.Stănescu Dumitru, V.Chiosa, *Relaţii între structură, proprietăţi şi activitate biologică aplicate la poluanţi industruali*, Editura Universităţii din Bucureşti, 2003.
29. R.Stănescu Dumitru, R.C.Artenie, M.Tat, *Evaluarea expunerii profesionale la pulberi. Gid practic*, Editura Viaţa Medicală Românească, Bucureşti, 2002.
30. V.David, *Controlul analitic al poluanţilor atmosferici*, Editura Universităţii din Bucureşti, 1997.
31. I.Lupu, F.Grigorescu, L.Lupu, *Analiza instrumentală în metalurgie şi construcţii de maşini*, Editura Tehnică Bucureşti, 1986.
32. I.Gh.Tănase, Tehnici şi metode electrometrice de analiză, Editura ARS DOCENDI Bucureşti, 2000.
33. M.Pleniceanu, *Chimie analitică.Metode instrumentale de analiză*, Editura Universitaria Craiova, 1994.
34. A.F.Dăneţ, *Metode instrumentale de analiză chimică*, Editura Ştiinţifică Bucureşti, 1995.

35. C.Mandravel, R.Stănescu Dumitru, *Metode fizico-chimice aplicate la măsurarea noxelor în mediu profesional*, Editura Academiei Române, Bucureşti, 2003.
36. A.F.Dăneţ, Metode electrochimice de analiză, Editura Ştiinţifică Bucureşti, 1996.
37. V.Gh.Dumitrescu, V.S.David, Metode spectrometrice şi automatizări în chimia analitică, Editura Universităţii din Bucureşti, 1996.
38. V.Dumitrescu, N.Dumitrescu, I.Varduca, Analiză instrumentală.Aspecte teoretice şi practice ale spectrometriei de absorbţie atomică, Editura Universităţii din Bucureşti, 2003
39. F.W.Fifield, P.J.Haines, Environmental Analytical Chemistry, 2nd ed , Blackwell Science Ltd, USA, 2000.
40. R.Anderson, *Sample Pretreatment and Separation*, Willey, Chicester, 1987.
41. F.W.Fifield, D.Kealey, *Principles and Practice of Analytical Chemistry*, 4th ed, Blackie Academic &Professinal, Glasgow, 1995.
42. P.Sewell, B.Clark, *Chromatographic Separations*, Willey, Chicester, 1987.
43. N.I.Ward, Quality Control and Sampling Procedures used for Determining Heavy Metals in Biological and Environmental Materials, Heavy Metals in the Environment, Vol.1, CEP Consultants, Edinburgh, 1993.
44. N.I.Ward, *Environmental sampling*, Vol.2, CEP Consultants, Edinburgh, 1995.

ISBN 978-973-742-922-3

CHIMIE ANALITICĂ APLICATĂ